



**Beatriz Mateus Lopes**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Otimização da metodologia de caracterização  
mineralógica por DRX na formulação de cimentos e  
determinação de seus constituintes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Pedro Gago, Engenheiro, LQLO Secil, Outão

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL, Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Susana Filipe Barreiros, Professora Associada com  
Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova  
de Lisboa

Arguente: Engenheiro David Heitor Neves Alves Portugal, LQLO, Secil, Outão

Vogal: Engenheiro Pedro Eusébio Lopes Gago, LQLO, Secil, Outão



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2016**





**Beatriz Mateus Lopes**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Otimização da metodologia de caracterização  
mineralógica por DRX na formulação de cimentos e  
determinação de seus constituintes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Pedro Gago, Engenheiro, LQLO Secil, Outão

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL, Lisboa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2016**



**Otimização da metodologia de caracterização mineralógica por DRX na formulação de cimentos e determinação de seus constituintes**

Copyright © Beatriz Mateus Lopes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

---

Antes de apresentar todo o trabalho que desenvolvi durante estes seis meses, gostaria de começar por fazer alguns agradecimentos. Agradecimentos às pessoas sem as quais este projeto não seria o mesmo. Às pessoas que me ajudaram a chegar até aqui e a apresentar o que de seguida poderão ver.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Secil pela oportunidade de realização da dissertação em ambiente industrial e por me ter dado a oportunidade de começar a minha vida profissional numa empresa como esta. Em particular ao Engenheiro Pedro Gago pela orientação, dedicação, apoio e por toda a entrega que demonstrou ter pelo meu trabalho.

À Engenheira Bernardina Pós de Mina e ao Engenheiro David Portugal por toda a disponibilidade que demonstraram ter para me ajudar.

De seguida gostaria de agradecer às pessoas que me ajudaram a desenvolver toda a parte prática do meu trabalho. Um obrigada à Ana Catarina Ferreira, à Andreia Miguel, à Elizabete Paias, ao Sérgio Rosário, à Joana Barafusta, à Mara Martins, ao Manuel Serra, à Inês Casaca. A todo o pessoal que trabalha no processo, sem a disponibilidade deles não seria possível apresentar os resultados que apresentarei, obrigada à Raquel Silva, ao Bernardo Oliveira, ao Bruno Rodrigues e a todos os restantes (que são muitos). Obrigada por se terem mostrado sempre dispostos a ajudar em qualquer situação.

Um agradecimento também ao professor Eusébio não só pela orientação como também por todas as sugestões, fizeram com que conseguisse realizar um bom trabalho. Assim como também agradeço à FCT-UNL que permitiu a realização deste projeto graças aos protocolos empresariais que tem vindo a estabelecer.

Por fim, e não menos importante, quero agradecer a toda a minha família por terem acreditado sempre em mim e por me terem dado a oportunidade de seguir o meu sonho, por ampararem as minhas quedas e por me darem forças para continuar, sempre! Em particular, aos meus pais e às minhas irmãs pois sem eles nada disto seria possível. Obrigada a todos os meus amigos, em particular à Sara Júlio, à Ana Paulino, à Inês Salvador, à Ana Margarida Pedro e à Catarina Vieira, por me terem acompanhado nesta caminhada e por terem partilhado esta fase da vida comigo.

Muito obrigada!





## Resumo

---

O cimento é um ligante hidráulico que quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece.

Esta dissertação tem como objetivo a melhoria da preparação das amostras de cimento para posterior análise por Difração por Raios-X, de modo a controlar a incorporação dos constituintes do cimento, tendo sido realizada na Secil.

Numa primeira fase realizaram-se misturas laboratoriais de composição mássica conhecida para aferir métodos de preparação com impacto na caracterização mineralógica por DRX, para que numa segunda fase, estes mesmos possam ser aplicados a cimentos de produção industrial.

Os cimentos da produção industrial foram recolhidos assim como os seus respetivos constituintes e de seguida analisados. Através de balanços mássicos chegou-se à composição de cada um deles, que foi comparada depois com os valores registados nas balanças do processo.

Realizaram-se três pastilhas de cada um dos seis métodos aferidos para os quatro tipos de cimentos industriais recolhidos, para de seguida serem analisadas dez vezes consecutivas de forma a verificar-se a repetibilidade do equipamento.

Da análise de resultados verifica-se que os métodos que melhor se adequam a cada tipo de cimento são o E para os cimentos CEM I 42.5R e para o I 52.5R. O método F para o CEM II/ A-L 42.5R e por fim o D para o CEM IVA(V) 32.5R-SR. Uma vez que são os métodos que apresentam maior precisão e exatidão.

Por outro lado, para os mesmos cimentos, foram determinados os constituintes segundo o método de referência normalizado e comparados os resultados com os obtidos pelo método de DRX otimizado. A análise por DRX demonstrou ser uma boa alternativa ao método de análise normalizado de determinação dos constituintes, no entanto é necessário que se realizem alterações na preparação das amostras, para um determinado tipo de cimento, face ao que é atualmente preconizado, ou selecionar um único método, a validar posteriormente, e que de uma forma geral seja o mais adequado para a generalidade dos cimentos.

**Palavras-chave:** Cimento, Constituintes, DRX, Repetibilidade, Precisão, Exatidão.



## Abstract

---

The cement is a hydraulic ligand that when mixed with water forms a paste that gets hard.

The objective of this dissertation is the improvement of the preparation of the samples of cement so it can be analyzed by X-Ray Diffraction, in order to control the incorporation of the components of the concrete, having been performed in Secil.

Initially it was done laboratory mixtures with known massic composition to assess methods of preparation with impact on the mineralogic characterization by XRD, so it can be applied in concretes of industrial production.

The concretes of industrial production was collected as such as its respective components and then analyzed. Through the massic balances was reached the composition of each one of them, that it was compared with the values registered in the balances of the process.

It was performed three pellets of each six methods assessed for the four types of industrial concretes collected, then to be analyzed ten times in a row in order to check the repeatability of the equipment.

Of the analysis of the results it was found that the methods that are more suitable for each type of concrete are the E for the concrete CEM I 42.5R and I 52.5R, the method F for the CEM II/A-L 42.5R and the method D for the concrete CEM IV 32.5R. Since that are the methods with more precision and accuracy.

On the other hand, for the same concrete, it was determined the components by the methods of reference normalized and compared with the results obtained by the XRD optimized. The analysis by XRD prove to be a good alternative to the method of analysis normalized of determination of the components, however it is necessary to make changes in the preparation of the samples of one type of concrete, compared to currently done, or select only one method to validate later and that is more suitable for the generality of the concretes.

**Keywords:** Concrete, Components, XRD, Repeatability, Precision, Accuracy.



# Índice

---

1. Introdução .....	1
1.1 Enquadramento do projeto .....	1
1.2 Estrutura do trabalho.....	2
2. Contextualização da empresa .....	3
2.1 A empresa.....	3
2.2 Processo de Fabrico .....	4
2.3 Tipos de cimento existentes na fábrica Secil-Outão.....	12
3. Revisão Bibliográfica.....	17
3.1 Constituintes do cimento.....	17
3.2 Raio X e Difração por raios-X (DRX) .....	22
3.3 Validação de métodos .....	27
4. Materiais e Métodos.....	31
4.1 Preparação e caracterização dos produtos intermédios .....	32
4.2 Equipamentos utilizados nos métodos de preparação das amostras .....	35
4.3 Misturas Laboratoriais .....	39
4.4 Métodos de preparação de amostras.....	40
4.5 Cimentos de Produção Industrial .....	41
4.6 Variação dos tempos de moagem.....	46
4.7. Análise dos constituintes pela DNP 196-04 2011 .....	46
5. Discussão dos resultados obtidos .....	47
5.1 Resultados da Fase Laboratorial .....	47
5.1.1 Caracterização dos produtos intermédios .....	47
5.1.2 Misturas Laboratoriais .....	50
5.2 Resultados Fase Industrial .....	52
5.2.1 Balanços Mássicos aos Cimentos de Produção Industrial .....	52
5.2.2 Composição dos Cimentos de Produção Industrial .....	54
5.2.3 Análise dos constituintes de cada um dos cimentos por DRX .....	55
5.2.4 Variação dos tempos de moagem na preparação de amostras .....	61
5.2.5 Variação da granulometria com os tempos de moagem .....	65

5.2.6 Análise dos Constituintes do cimento segundo a norma DNP CEN/TR 196-4:2011.....	70
5.3 Resumo da Discussão de Resultados .....	73
6. Conclusões e Proposta de trabalhos futuros .....	75
Bibliografia .....	77
Anexos .....	79

## Índice de Figuras

Figura 1. 1: Estrutura do projeto .....	2
Figura 2. 1: Diagrama de Fabrico.....	6
Figura 2. 2: Pedreiras: à esquerda a de calcário e à direita a de marga .....	7
Figura 2. 3: Rebentamento de material na pedreira.....	7
Figura 2. 4: Tolda local onde o material proveniente da pedreira é colocado .....	8
Figura 2. 5: Moinho de cru vertical .....	8
Figura 2. 6: Silo vertical .....	9
Figura 2. 7: Esquema das transformações sofridas pelo cru até se transformar em clínquer .....	11
Figura 2. 8: Máquina Ensacadora.....	12
Figura 2. 9: Local onde são colocados os sacos de cimento prontos para expedição .....	12
Figura 3. 1: Polimorfo romboédrico da Alita.....	18
Figura 3. 2: Estrutura Cristalina do polimorfo da belita .....	20
Figura 3. 3: Anéis de $Al_6O_{18}$ na estrutura cristalina do C3A .....	20
Figura 3. 4: Estrutura cristalina C4AF.....	21
Figura 3. 5: Geometria de Bragg-Brentano.....	23
Figura 4. 1: Moinho de bolas. O da esquerda usado para moer gesso (bolas de diâmetro menor) e o da direita usado para moer clínquer (bolas de maior diâmetro).....	32
Figura 4. 2: Alpine.....	33
Figura 4. 3: Medidor de granulometria- Malvern.....	33
Figura 4. 4: Do lado esquerdo da figura, o DRX, do lado direito da figura, o FRX .....	34
Figura 4. 5: Axios visto do exterior (lado esquerdo) e o painel onde se colocam as amostras para serem analisadas.....	35
Figura 4. 6: Pastilha prensada de uma amostra, que tanto pode ser analisada no Axios como pelo DRX.....	35
Figura 4. 7: Moinho de anéis Herzog visto do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito).....	36
Figura 4. 8: Imagem do moinho do ROBOLAB visto do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito).....	36
Figura 4. 9: Prensa manual fechada.....	37
Figura 4. 10: Imagem da prensa do ROBOLAB vista do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito).....	38
Figura 4. 11: Métodos de preparação de amostras aferidos.....	40
Figura 4. 12: Medidor elementar de Carbono e Enxofre, CS200, visto do exterior.....	43
Figura 4. 13: Padrões utilizados para validar as amostras analisadas .....	43
Figura 4. 14: Ensaio do Resíduo insolúvel, filtração da amostra .....	44
Figura 4. 15: Ensaio do Teor em sulfatos, filtração da amostra.....	44
Figura 4. 16: Cadinho calcinado com amostra para ser queimado na mufla a 950°C .....	45
Figura 5. 1: Análise Malvern Clínquer .....	47

Figura 5. 2: Análise Malvern Gesso .....	49
Figura 5. 3: Variação do teor de Gesso na mistura de composição conhecida .....	51
Figura 5. 4: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	62
Figura 5. 5: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	63
Figura 5. 6: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	64
Figura 5. 7: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	65
Figura 5. 8: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	66
Figura 5. 9: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog ..	66
Figura 5. 10: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog	67
Figura 5. 11: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	67
Figura 5. 12: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	68
Figura 5. 13: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog	68
Figura 5. 14: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	68
Figura 5. 15: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	69
Figura 5. 16: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog	69
Figura 5. 17: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	70
Figura 5. 18: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog	70
Figura 5. 19: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog	70



## Índice de Tabelas

Tabela 4. 1: Caraterísticas do motor de ignição do moinho .....	36
Tabela 4. 2: Caraterísticas do moinho do ROBOLAB (modelo Pfaff aqs) .....	37
Tabela 4. 3: Caraterísticas da Prensa Manual .....	37
Tabela 4. 4: Caraterísticas da prensa do ROBOLAB (modelo Pfaff aqs) .....	38
Tabela 4. 5: Métodos utilizadas na preparação da mistura m1 .....	39
Tabela 4. 6: Ensaios realizados a cada tipo de material .....	42
Figura 5. 1: Análise Malvern Clínquer .....	47
Figura 5. 2: Análise Malvern Gesso .....	49
Figura 5. 3: Variação do teor de Gesso na mistura de composição conhecida .....	51
Figura 5. 4: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	62
Figura 5. 5: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	63
Figura 5. 6: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	64
Figura 5. 7: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles .....	65
Figura 5. 8: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	66
Figura 5. 9: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	66
Figura 5. 10: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog .....	67
Figura 5. 11: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	67
Figura 5. 12: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	68
Figura 5. 13: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog .....	68
Figura 5. 14: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	68
Figura 5. 15: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	69
Figura 5. 16: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog .....	69
Figura 5. 17: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial .....	70
Figura 5. 18: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog .....	70
Figura 5. 19: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog .....	70

## Índice de Expressões

Expressão 1: Cálculo da energia do fotão .....	22
Expressão 2: Lei de Bragg .....	23
Expressão 3: Função residual para a quantidade minimizada no refinamento .....	26
Expressão 4: Cálculo do Coeficiente de variação.....	28
Expressão 5: Cálculo do Limite de Repetibilidade.....	29
Expressão 6: Cálculo da Precisão Intermédia.....	29
Expressão 7: Cálculo do Erro Relativo .....	30
Expressão 8: Equação de balanço ao Resíduo Insolúvel .....	41
Expressão 9: Equação de balanço ao teor em sulfatos.....	41
Expressão 10: Equação de balanço ao teor em carbonatos .....	41
Expressão 11: Equação de balanço global.....	41
Expressão 12: Determinação do teor em resíduo insolúvel (%) .....	43
Expressão 13: Determinação do teor em sulfatos (%) .....	44
Expressão 14: Determinação da Perda ao Fogo (%).....	45
Expressão 15: Cálculo da percentagem de Clínquer numa análise por DRX .....	55



## Glossário

---

### Lista de siglas

C<sub>3</sub>S-Alite;

C<sub>2</sub>S-Belite;

C<sub>3</sub>A-Aluminato Tricálcico;

C<sub>4</sub>AF- Ferroaluminato Tetracálcico;

DRX- Difração por Raios-X

FXR- Fluorescência por Raios-X

LQLO- Laboratório de Qualidade de Outão.

### Lista de Acrónimos

CEM I- Cimento Portland;

CEM II- Cimento Portland de Calcário;

CEM III- Cimento de Alto-forno;

CEM IV- Cimento Pozolânico;

CS200- Análise Elementar de carbono e enxofre

IQ<sup>+</sup>-Software do método de determinação da composição química a partir da análise FRX;

ROBOLAB-Sistema Automatizado de preparação e análise de amostras.



# **1. Introdução**

---

## **1.1 Enquadramento do projeto**

A presente dissertação realiza-se no Laboratório de Qualidade de Outão, LQLO, onde foram testados vários métodos que permitissem quantificar as incorporações nos diferentes tipos de cimento.

O principal objetivo desta dissertação recai na implementação do controlo dos constituintes do cimento pelo método da Difração por Raios-X (DRX).

A comparação de valores das incorporações que se efetuaram na realidade com os valores obtidos pelos vários métodos de análise, permite garantir a fiabilidade dos resultados, assim como selecionar os métodos de preparação que melhor se adequam a cada tipo de cimento para obtenção dos resultados mais fiáveis e repetíveis.

A implementação de uma técnica como o DRX na caracterização de cimentos, permite o acompanhamento à medida que os próprios cimentos estão a ser elaborados - controlo de processo.

Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo entre os valores dos métodos de preparação da amostra de cimento caracterizado pelo DRX, e o método de análise utilizado para quantificação dos constituintes descrito na DNP CEN/TR 196-4 2011. De forma a comprovar esta comparação utiliza-se ainda os valores das incorporações realizadas pelo processo e lidas nas balanças do processo.

Com este trabalho acompanhou-se:

- Otimização da preparação das amostras para análise em DRX (tipos de moagem, modo de prensagem, tempos de moagem), verificação da precisão;
- Análise de cimentos de produção com base nos seus constituintes;
- Avaliação do uso da análise de DRX para a caracterização de cimentos.

## 1.2 Estrutura do trabalho

Numa fase inicial foi necessária a compreensão de conceitos fundamentais para a elaboração de todo o trabalho, depois foi necessário realizar o planeamento das atividades previstas. O plano de atividades foi dividido em duas fases distintas: a **Fase Laboratorial** e a **Fase Industrial**.

Na **Fase Laboratorial** procedeu-se à recolha de produtos intermédios (clínquer e gesso), para se realizarem misturas de composição mássica conhecida, para posterior análise em DRX. O principal objetivo desta fase incidiu na aferição de métodos de preparação de amostras a partir das conclusões retiradas das análises DRX efetuadas às misturas. Na **Fase Industrial** recolheram-se cimentos da produção e respetivos constituintes, efetuaram-se ensaios para a determinação da sua composição através de balanços mássicos e comparou-se estes resultados com os valores registados nas balanças do processo. Estes cimentos foram de seguida, preparados segundo os métodos aferidos anteriormente e analisados posteriormente por DRX. Verificou-se ainda, que impacto teria o tempo de moagem neste tipo de análises. E procedeu-se à realização do ensaio de determinação dos constituintes normalizado. Sendo o principal objetivo desta fase, a comparação dos resultados obtidos das análises de DRX, com os obtidos pelo método normalizado dos constituintes e com a composição real de cada cimento. Por fim, apresentam-se todos os resultados obtidos de cada uma das fases e as conclusões que foram possíveis tirar.

A seguinte dissertação divide-se nas seguintes etapas:

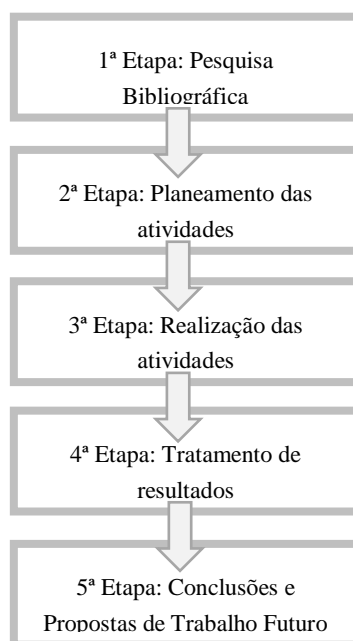


Figura 1. 1: Estrutura do projeto

## **2. Contextualização da empresa**

---

### **2.1 A empresa**

A empresa conta já com bastantes anos de existência sendo uma das empresas de referência em território nacional. Historicamente, em 1904 é fundada a companhia de cimentos de Portugal que se viria a instalar em Outão, Setúbal, junto à Foz do rio Sado. A escolha desta localização foi tomada com algum cuidado, uma vez que é neste local onde se separam as formações calcárias da serra da Arrábida das formações argilo-calcárias que permitiram à fábrica ter as matérias-primas necessárias para a produção de cimento [1]. A proximidade ao mar e um fácil acesso terrestre também constituíram fatores decisivos para a escolha do local de construção da fábrica [2].

Em 1918, a Companhia Geral de Cal e Cimento adquire os terrenos e instalações arrendando posteriormente em 1925 à Sociedade em Empreendimentos Comerciais e Industriais, Lda surgindo assim o nome Secil. Mais tarde, em 1930, resultando da fusão das duas empresas juntamente com a participação de duas empresas dinamarquesas, surge a empresa SECIL-Companhia Geral de Cal e Cimento, SA, nome pelo qual é hoje conhecida a empresa.

Durante o período de nacionalização do setor cimenteiro, pós 25 de Abril, a SECIL é a única empresa cimenteira que se mantém privada devido à presença de capital estrangeiro na empresa, e que viria mais tarde a influenciar a divisão de fábricas quando se dá nova privatização do setor cimenteiro. Em 1994, a SECIL passa a ser de capital totalmente privado sendo propriedade do acionista maioritário SEMAPA-Sociedade de Investimento e Gestão, SGPS, SA.

A SEMAPA surge essencialmente para controlar a gestão da Secil e das fábricas da CMP-Fábricas de Maceira-Liz e Cibra-Pataias, que foram adquiridas pela Semapa através de uma reestruturação imposta pelo governo para equilibrar o setor cimenteiro.

A partir do ano de 2000, inicia-se a expansão do grupo no estrangeiro, com a aquisição de uma cimenteira em Gabès, Tunísia e posteriormente em Sibline, Líbano.

Em 2003, a Semapa adquiriu a quota das empresas dinamarquesas e um ano depois vendeu parte da sua participação ao grupo de materiais para construção irlandês CRH.

A Secil iniciou a sua atividade no Brasil, em 2011, com a aquisição de uma participação na Supremo Cimentos, empresa fundada em 2003 em Pomerode, Santa Catarina, que produz cimento ensacado e a granel, além de operar centrais de betão na região Sul do Paraná e parte do Estado de São Paulo.



Em Dezembro de 2015 foi inaugurada uma nova fábrica de cimento localizada em Adrianópolis, Paraná, Brasil, consolidando assim o seu processo de internacionalização. O investimento nesta unidade atingiu os 800 milhões de reais, ou seja, cerca de 186 milhões de euros ao câmbio de Dezembro de 2015.

Para além da área principal de negócio, a produção de cimento, existem outras áreas de negócio complementares. Essas áreas complementares são participações no campo dos materiais de construção: Betão pronto; Agregados; Prefabricados e Argamassas. Desta forma a empresa garante a presença em diferentes pontos fulcrais da cadeia de valor do cimento ou produtos que o utilizem como matéria-prima

A Secil está intrinsecamente ligada à história e aos primórdios da indústria do cimento em Portugal. Para além da produção de cimento, a Secil detém um conjunto de 40 empresas que atuam nos setores do betão pronto, prefabricação pesada e ligeira, cal hidráulica, argamassas, rebocos e outros materiais de construção feitos à base de cimento.

Em 2014, as vendas de cimento e clínquer do Grupo Secil totalizaram 5.4 milhões de toneladas, valor este explicado pelo aumento de vendas no Líbano e Tunísia, atenuando assim o decréscimo que se fez sentir em Portugal, no valor de -8% [3].

O grupo Secil tem como missão o fornecimento de soluções e serviços de elevada qualidade na área do cimento e dos materiais de construção, de modo compatível com um desenvolvimento sustentado, de forma a gerar valor para acionistas, clientes, colaboradores e todos os restantes parceiros. Enquanto grupo empresarial, considera a responsabilidade, a qualidade e a inovação como os valores mais importantes na conduta entre colaboradores, comunidades locais e as demais partes interessadas.

O Grupo Secil apresenta o valor de transparência nas suas atividades, através da sua política de comunicação e diálogo, promovendo junto dos seus fornecedores e clientes a política de negócio, ambiente e segurança [4].

## **2.2 Processo de Fabrico**

O cimento é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade mesmo debaixo de água [5].

O processo de fabrico de cimento nem sempre foi o mesmo. Existindo assim duas grandes vias principais de produção de clínquer (componente maioritário do cimento) - por via húmida e por

via seca (método mais atual e mais utilizado mundialmente). Nas unidades de via húmida a matéria-prima é moída juntamente com água sendo fornecida ao forno na forma de lama ou pasta. Os fornos de via seca não usam água para moer a matéria-prima e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino, a farinha. O processo de produção de clínquer caracterizou-se pela mudança da via húmida para a via seca, com as variantes intermédias de “semi-húmida” e “semi-seca”. Os fornos “húmidos” permitiam a manipulação e homogeneização mais fácil das matérias-primas, especialmente nos casos em que estas apresentavam muita humidade ou eram pastosas ou ainda quando tinham grandes flutuações na respetiva composição química [6].

A fábrica de Outão tem duas linhas de produção de clínquer, por via seca- a linha 8 e a linha 9. O cimento fabricado é obtido em duas moagens constituídas por três moinhos tubulares em circuito fechado.

As matérias-primas básicas para o fabrico do clínquer são o calcário e a marga, que se obtêm em pedreiras. Como matérias-primas para correção da composição do clínquer, são utilizadas areias terrestres, óxido de ferro e matérias-primas secundárias [7].

O processo de fabrico de cimento (Figura 2.1) é feito através da **exploração das matérias-primas** de uma pedreira. Estas devem conter, em determinadas proporções cálcio, sílica, alumina e ferro [7]. A matéria extraída passa por um britador (**britagem do material**) de modo a obter-se um material cuja dimensão seja inferior a 9 cm. À medida que se vai efetuando a redução procura-se que haja uma mistura dos materiais extraídos de modo a que se aproxime da mistura química pretendida. Após a fase de exploração da pedreira e da britagem do material, segue-se a **moagem do cru**. Esta etapa serve para reduzir as matérias a uma finura elevada e fazer correções químicas necessárias à composição pretendida. Seguidamente vem a **operação de cozedura**, através da qual se obtém, por meio de reações químicas complexas, a altas temperaturas, um produto granulado denominado de clínquer. A etapa seguinte é a **moagem de cimento**, cujos principais intervenientes são o clínquer e o gesso, onde se procura uma finura em função da classe de resistência pretendida para o cimento. Por fim seguem-se as seguintes etapas: a **ensilagem**, a **embalagem** e a **expedição**.

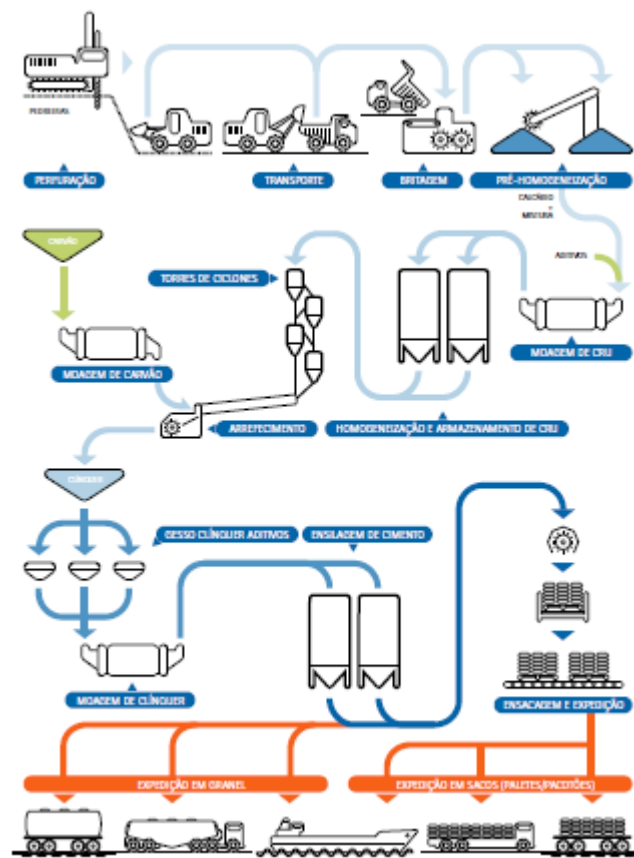


Figura 2. 1: Diagrama de Fabrico [8]

De seguida, apresenta-se uma descrição mais detalhada de cada uma das etapas acima mencionadas.

### Exploração das matérias-primas

A pedreira (Figura 2.2) já mencionada é constituída por calcário e marga. Sendo o calcário constituído por óxido de cálcio; e a marga constituída em menores proporções, por óxido de sílica, alumina e ferro.

A pedreira de calcário é constituída praticamente por uma única camada de material de cor variável e muito duro que aparece por vezes cristalizado. O seu teor em  $CO_3^{2-}$  varia entre 70 a 100%. A pedreira de marga é constituída por material menos duro do que o calcário, apresentando por vezes bolsas de argilas. O seu teor em  $CO_3^{2-}$  varia entre 30 e 70% [7].

Cada unidade fabril tem necessidades de correções diferentes em função das pedreiras existentes. Estas podem ser efetuadas por resíduos que contenham os elementos necessários.

A primeira operação da exploração é a furação feita numa malha reticular 4m x 4m, para isso existem máquinas perfuradoras. Segue-se a introdução da carga explosiva, do tipo emulsão, e depois a sua explosão por detonação não elétrica, devidamente temporizada.



Figura 2. 2: Pedreiras: à esquerda a de calcário e à direita a de marga [7]

### **Britagem do material**

A britagem do material é realizada com recurso a um britador de martelos que permite reduzir a matéria extraída na pedreira, de 0.5 m<sup>3</sup> para valores inferiores, na gama dos 90 mm. O material recolhido da pedreira, por recurso a explosivos (Figura 2.3) é levado por camiões para a tolda (Figura 2.4). Para reduzir a granulometria, os blocos de pedra são lançados de encontro aos martelos que rodam solidários com o rotor do britador. O material britado é transportado para a fábrica por telas de borracha, para serem depois armazenados em silos verticais. Antes do material entrar no britador pela tela existe um íman para remoção de metais.



Figura 2. 3: Rebentamento de material na pedreira [7]



Figura 2. 4: Tolda local onde o material proveniente da pedreira é colocado [7]

## Moagem de cru

Nesta etapa procede-se à afinação da composição química e da moagem com a finura adequada à cozedura. O moinho de cru (Figura 2.5) é composto por três rolos de moagem, um separador e varas de tração verticais que comprimem os rolos contra a mesa de moagem, para além disto ainda é constituído por um motor e um redutor que fazem girar esta mesa. No interior do moinho há circulação de gases que arrastam os materiais entretanto moídos, entre a mesa de moagem e as mós, para o topo do moinho. O separador deixa passar o material fino e remete para nova moagem os materiais que ainda não apresentam a granulometria necessária.



Figura 2. 5: Moinho de cru vertical [7]

Os ventiladores da moagem de cru aspiram o ar exterior através do forno. Este ar depois de ser arrefecido a 100 °C, passa pelo interior do moinho, arrastando o material finamente moído, para

o filtro, onde ocorre a separação do material da corrente gasosa. Seguidamente, o material é encaminhado para o silo e a corrente gasosa para a chaminé.

Os silos de armazenagem (Figura 2.6) do material moído e farinha crua também têm a função de homogeneização, reduzindo assim os gastos com combustível e aumentando desta forma a qualidade constante do clínquer. A extração por várias vias no fundo do silo e de forma programada, permite uma homogeneização do material que se extrai [7].



Figura 2. 6: Silo vertical [7]

## Cozedura

O material introduzido no forno, o cru, é constituído por uma mistura de calcário e marga, em proporções adequadas. Podendo esta ser ou não corrigida pela adição de pequenas quantidades de óxido de ferro, areia siliciosa e bauxite.

À entrada no forno, a farinha é colocada na torre de ciclones, onde se faz simultaneamente a mistura e homogeneização do material e o seu pré-aquecimento. A torre de ciclones é composta por um conjunto de tremonhas (recipiente em forma de tronco-cónica invertida) onde se realiza a homogeneização do cru.

A farinha vai descendo ao longo da torre de ciclones em contracorrente com os gases de escape do forno rotativo, que provocam a mistura da farinha através dos turbilhões que produzem, para além disso ocorre uma permuta de calor dos gases de escape para o cru. Quando a farinha atinge a base da torre de ciclones a sua temperatura é superior a 800°C, tendo já perdido toda a água e ocorrido parte da calcinação do calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), ou seja, já se decompôs em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

No forno ocorre a clinquerização da matéria-prima. O forno rotativo é composto por um cilindro de aço com um diâmetro de 4-8 m, com comprimento de 80m de comprimento [7] e com uma inclinação de cerca de 4%.

O interior do forno é revestido por tijolos refratários, sendo usado como combustível: coque, *fuel oil*, pet-coque (derivado do petróleo com grande viscosidade), gás natural, estilha de madeira, entre outros. O combustível é introduzido na extremidade inferior do forno. Devido à inclinação do forno e ao seu movimento de rotação (duas ou três rotação por minuto), o material desce lentamente ao longo do forno, em direção à zona da chama, aumentando a sua temperatura até cerca de 1450°C.

Na zona inicial do forno, ainda em fase sólida, ocorre a primeira reação química entre o óxido de cálcio e a sílica, a uma temperatura que varia entre 800 e 1200°C, formando-se o silicato bicálcico,  $C_2S$ . Quando se aproxima da zona da chama, onde a temperatura existente é de 1300°C, surge uma fase líquida que representa 20% do total do material, constituída maioritariamente por alumina ( $Al_2O_3$ ) e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ). Na zona final do forno, próximo da chama, o silicato bicálcico transforma-se em silicato tricálcico,  $C_3S$ , reagindo com parte do óxido de cálcio. Esta reação é fortemente endotérmica, sendo por isso necessária uma quantidade significativa de energia, para que esta se dê de forma completa, sendo necessária também uma temperatura de 1450 °C. A temperatura na zona da chama é da ordem dos 1700°C. Todas estas transformações estão apresentadas na Figura 2.7. A fase líquida é formada por aluminato tricálcico, o  $C_3A$  e por ferro aluminato tetracálcico,  $C_4AF$ . Só 20% da matéria-prima funde no interior do forno, as reações químicas dos restantes 80% ocorrem no estado sólido.

Quando sai do forno, o material é arrefecido rapidamente, em contracorrente com o ar proveniente do exterior, que é pré-aquecido antes de chegar à zona da chama, reaproveitando o calor do material que sai do forno. O arrefecimento ocorre no interior dos arrefecedores, tendo como objetivo evitar que as reações químicas que ocorreram no forno se invertam [9].

A qualidade do clínquer que se forma no forno é controlada pelo peso de um litro de material, pela cal livre, pela composição química e pelo aspeto dos cristais vistos ao microscópio [7].

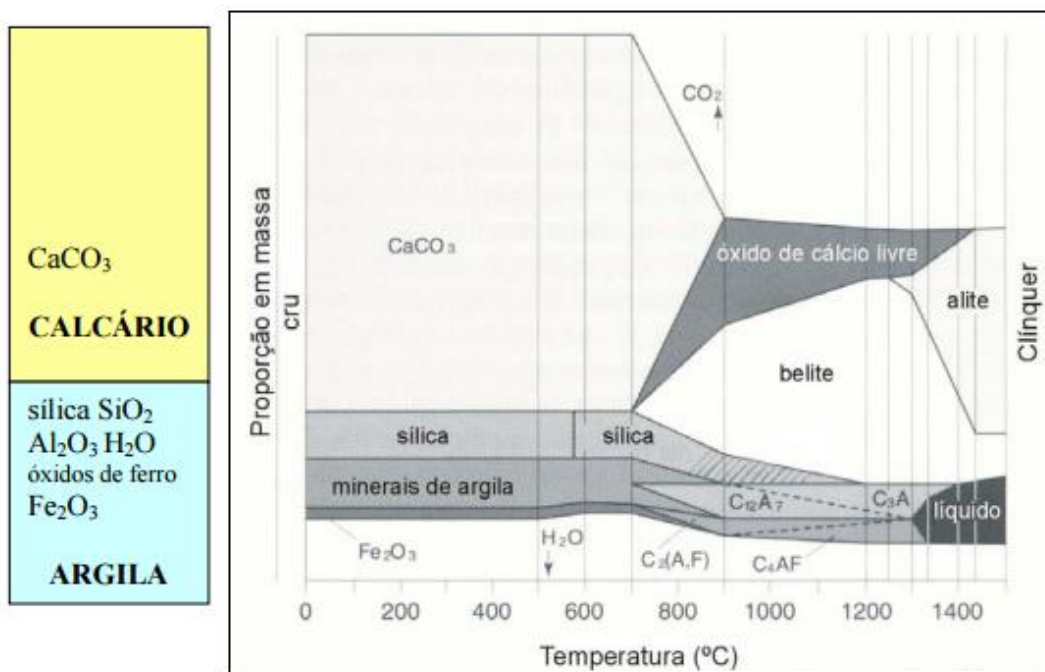


Figura 2. 7: Esquema das transformações sofridas pelo cru até se transformar em clínquer [10]

### Moagem de cimento

O cimento, no caso particular da fábrica de Outão, é obtido através da moagem da mistura composta por: clínquer, produto saído do forno, gesso e outros materiais como é o caso do calcário e cinzas volantes das centrais térmicas e, ainda materiais com propriedades hidráulicas. O tipo de cimento determina o tipo de composição, sendo o clínquer o componente maioritário da mistura. O cimento é moído num moinho de bolas horizontal. As bolas são esferas de aço que se encontram dentro do moinho e auxiliam a moagem. Este moinho é alimentado por doseadores, cada um deles é responsável por dosear os materiais de alimentação a um moinho. Após ter sido moída a mistura é transportada pelo elevador que introduz o cimento no separador. Existem dois circuitos de ar, um pelo interior do moinho e o outro pelo interior do separador. Os circuitos são independentes um do outro e são constituídos por um ventilador e um filtro de despoeiramento. O material introduzido pelo separador pode sofrer dois processos diferentes, ou seja, se o cimento ficar com a finura desejada segue para o filtro de despoeiramento e para os silos, constituindo o produto final, mas caso não tenha a finura pretendida, volta ao moinho para nova moagem e segue o circuito já descrito [7].



## Embalagem

O cimento após ter sido moído é colocado em silos, na forma de granel. A jusante dos silos, o cimento pode ser armazenado em sacos de 25, 35, 40 ou 50 kg, que são preparados na máquina ensacadora (Figura 2.8). Estes podem ser agrupados em paletes de madeira ou em embalagens revestidas por manga plástica, podendo estes serem constituídos por 35 a 50 sacos. Também pode ser expedido na forma de *big bags*, com 1.5 ton.



Figura 2. 8: Máquina Ensacadora [7]

## Expedição

A expedição do cimento (Figura 2.9), quer a granel quer ensacado, pode ser feita por transporte rodoviário, ferroviário ou marítimo. Sendo que a expedição a granel já pode também ser feita a *self-service* durante 24h por dia.



Figura 2. 9: Local onde são colocados os sacos de cimento prontos para expedição [7]

### 2.3 Tipos de cimento existentes na fábrica Secil-Outão

Dos vários tipos de cimento passíveis de serem produzidos segundo a norma de produto EN 197-1, Cimento Parte I: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes, são produzidos 3 tipos principais de cimento, independentemente da classe de

resistência característica da classe de resistência característica do cimento, cuja designação está intimamente relacionada com a percentagem de clínquer e adições presentes.

- CEM I, cimento Portland;
- CEM II, cimento Portland Composto;
- CEM IV, cimento pozolânico;

No Anexo A, na Tabela A.1 encontram-se os 27 principais produtos derivados do cimento comum, segundo a EN 197-1.

A nomenclatura usual está construída de forma a transmitir o máximo de informação possível, segue-se agora uma pequena explicação [5].

Exemplo: CEM II/ A-L 42.5R

Legenda:

CEM- é a abreviatura de cimento;

I ou então II, III, IV, V refere-se à percentagem de clínquer presente e incorporações;

A-L ou B-L -tipo de incorporação;

42.5, ou 32.2 ou 52.5 é a resistência que o cimento tem que apresentar após 28 dias;

R pode também ser N- altas resistências iniciais ou normais;

Podendo existir ainda a designação SR que significa ser resistente a algum composto, como por exemplo, sulfatos.

Dentro dos tipos de cimento, e mediante as diferentes classes de resistência característica atualmente na fábrica de Outão produzem-se os seguintes cimentos, destacando-se as principais propriedades e aplicações.

### **CEM I 52.5R**

O cimento Portland CEM I 52.5R é um produto que apresenta uma boa *performance*. É aplicado na fabricação de betões de elevada resistência, armado ou pré-esforçado, e em situações em que se requer elevadas resistências a 1 ou 2 dias após aplicação [11].

Este tipo de cimento é utilizado em:

- Betão pronto ou fabricado em obra de elevada resistência inicial ou final;
- Betão pré-esforçado a idades muito jovens;
- Betão aplicado em tempo frio.

No que toca a características gerais é um cimento cinzento, com elevado calor de hidratação, que apresenta elevada resistência inicial, ou seja, desenvolve muito rapidamente resistências e por fim, apresenta resistências finais dentro dos valores da classe indicada.

### **CEM I 42.5R**

O cimento Portland CEM I 42.5R é um produto de elevada qualidade e performance, bastante utilizado em obras de engenharia civil e na fabricação de betões de elevada (a muito elevada) resistência. É também preferido em situações onde se exige elevadas resistências aos primeiros dias após aplicação [11].

Este tipo de cimento é muito utilizado em:

- Betão pronto ou fabricado em obra de elevada e muito elevada resistência inicial ou final;
- Betões leves de elevada resistência;
- Betão com aplicação de pré-esforço a idades jovens;
- Betão aplicado em tempo frio;
- Prefabricação ligeira pré-esforçada e pesada com alta rotatividade de moldes e pistas;
- Caldas de selagem e injeção.

No que diz respeito a características, é um cimento de cor cinzenta, com elevado calor de hidratação. Desenvolve facilmente resistências, sendo a sua resistência inicial elevada e apresenta resistência finais dentro dos valores da classe indicada.

### **CEM II/A-L 42.5R**

O cimento Portland de calcário CEM II/A-L 42.5R é um produto de grande versatilidade, conjugando uma boa trabalhabilidade e elevadas resistências, características estas que possibilitam a sua utilização em betões de várias classes de resistência e na prefabricação ligeira ou pesada [11].

Este tipo de cimento é bastante utilizado em:

- Betão pronto ou fabricado em obra de média a elevada resistência;
- Betão pré-esforçado a idades correntes;
- Betões projetados, betões leves e betões de regularização;
- Prefabricação pesada com rotatividade normal ou prefabricação ligeira de grande rotatividade;
- Reforço e reparação de betão estrutural.

No que diz respeito às principais características este é um cimento de cor cinzenta e apresenta melhor trabalhabilidade quando comparado com um cimento CEM I da mesma classe de resistência, desenvolve facilmente resistências, apresentando uma resistência inicial elevada. E apresenta resistências finais dentro dos valores da classe indicada (resistência a 28 dias).

### **CEM II/B-L 32.5N**

O cimento Portland de calcário CEM II/B-L 32.5N é o cimento mais utilizado nas obras de construção civil. A sua trabalhabilidade e baixo calor de hidratação permitem que se adapte a todos os trabalhos correntes da construção [11].

Este tipo de cimento é usado principalmente em:

- Argamassas e betão não armado para preenchimentos e regularização;
- Betão estrutural; pronto ou fabricado em obra de média resistência;
- Argamassas de assentamento, reboco e reparação;
- Fundações diretas e indiretas em ambientes moderadamente agressivos;
- Estabilização de solos e solo-cimento;
- Prefabricação de blocos, tubos, manilhas e outros artefactos à base de cimento;
- Prefabricação ligeira em regime de baixa rotatividade de moldes.

No que diz respeito a características é um cimento cinzento, com menor calor de hidratação e melhor trabalhabilidade que um cimento CEM I da mesma classe de resistência. Apresenta menores resistência inicial, no entanto a longo prazo apresenta resistências dentro dos valores da classe indicada (28 dias).

### **CEM II/B-L 42.5R**

O cimento Portland de calcário II/B-L 42.5R é um cimento de grande versatilidade, conjugando uma boa trabalhabilidade com uma boa performance ao nível das resistências mecânicas, características estas que permitem o seu uso em betões de várias classes de resistência e na prefabricação ligeira [11].

### **CEM IV/A (V) 32.5R-SR**

O cimento pozolânico CEM IV/A (V) 32.5R-SR é um cimento de alta resistência química, utilizado no fabrico de betões e argamassas sujeitos a ambientes agressivos e em todas as obras

com exigências específicas de durabilidade. Sendo o mais adequado quando se pretende realizar estruturas e peças de betão em grande massa [11].

Este tipo de cimento é utilizado principalmente em:

- Fundações diretas e indiretas, túneis, depósitos e outros elementos em ambiente agressivo;
- Obras em ambientes marítimos;
- Pavimentos industriais e superfícies sujeitas a ataques químicos;
- Betões para pavimentos rodoviários;
- Obras de betão em grande massa;
- Instalações de tratamento de efluentes;
- Minas e outros ambientes de solos ácidos.

No que diz respeito a características é um cimento cinzento, com baixo calor de hidratação e muito elevada resistência a ataques químicos. Para além disso minimiza a reação alcalis/sílica. Desenvolve resistências mais facilmente em comparação com um outro tipo de cimento que pertença à mesma classe de resistência, 32.5N.

### 3. Revisão Bibliográfica

---

Neste presente capítulo apresenta-se uma explicação dos principais conceitos fundamentais para a compreensão desta dissertação, assim como para a realização da mesma.

Inicialmente, faz-se uma breve descrição sobre os principais constituintes do cimento, uma vez que são de grande importância para a etapa seguinte do trabalho, sendo eles: o clínquer, gesso, calcário/ filer e cinzas.

Posteriormente encontra-se uma breve abordagem sobre a temática do raios-X, seguindo-se uma descrição sobre o método DRX, difração por raios-X. Este último mostra ser um método particular e de fácil utilização quando se pretende caracterizar um material, sendo considerada uma ferramenta fundamental no controlo de processos, não só a nível da qualidade como também ao nível da investigação [12].

#### 3.1 Constituintes do cimento

O cimento é um material existente na forma de pó fino, com dimensões médias da ordem dos 50  $\mu\text{m}$ , que resulta da mistura de clínquer com outras substâncias, tais como gesso, ou escórias siliciosas, em quantidades que dependem do tipo de aplicação e das características que se pretende que o cimento tenha [7].

A base da constituição de um cimento é: 96% de clínquer e 4% de gesso.

##### 3.1.1 Clínquer

A composição típica de um clínquer Portland, para a fábrica do Outão, contém 67% de  $\text{CaO}$ , 22% de  $\text{SiO}_2$ , 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 3% de outros componentes, distribuídos por quatro fases distintas, conhecidas como alita, belita, fase aluminato e fase ferrita. A alita constitui entre 50 a 70% do clínquer, e é formada por silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ), modificado em composição e estrutura cristalina pela incorporação de iões, principalmente  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , entre outros. A belita que compõe de 15 a 30% do clínquer é formada por silicato bicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ) modificado pela incorporação de iões  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . O aluminato tricálcico entre 0 a 15%. [9]. Já a fase ferrita que constitui entre 5 a 15% do clínquer é formado por ferro-aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) modificado em composição pela proporção  $\text{Al/Fe}$  e pela incorporação de iões. [13]. Quando são arrefecidas de forma abrupta, estas fases anidras serão metastáveis nas condições

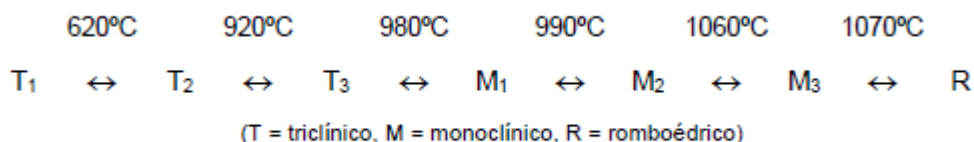
ambiente e reagirão rapidamente com água, transformando-se em componentes hidratados estáveis que conferem ao cimento um caráter hidráulico [14].

## Fases do clínquer

### Alita

A alita de composição  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  e abreviada por  $\text{C}_3\text{S}$  deve ser o componente maioritário do clínquer após o processamento, uma vez que é a sua reação de hidratação que confere a resistência mecânica ao cimento curado [15].

Com o aumento da temperatura do forno, a alita sofre alterações cristaloquímicas reversíveis nos sistemas cristalinos monoclínico, triclínico e romboédrico (Figura 3.1). As transformações são do tipo deslocativo. Um deslocamento por mais pequeno que seja é capaz de transformar um polimorfo noutro sem quebrar as ligações das coordenações primárias. São sete polimorfos conhecidos da alita, sendo apenas o  $\text{M}_1$  e o  $\text{M}_3$  os existentes em clínqueres industriais, uma vez que os restantes não são estáveis: [14]



A forma  $\text{M}_1$  apresenta uma resistência superior em 10% relativamente às resistências iniciais do  $\text{M}_3$  [16].

As estruturas são todas similares no que se refere à posição dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , mas diferem na orientação dos tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

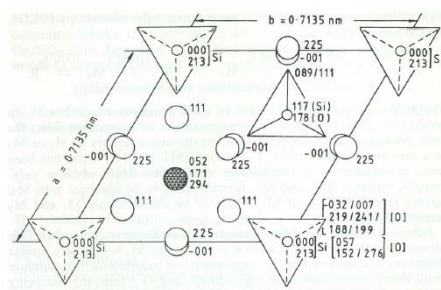


Figura 3. 1: Polimorfo romboédrico da Alita [14]

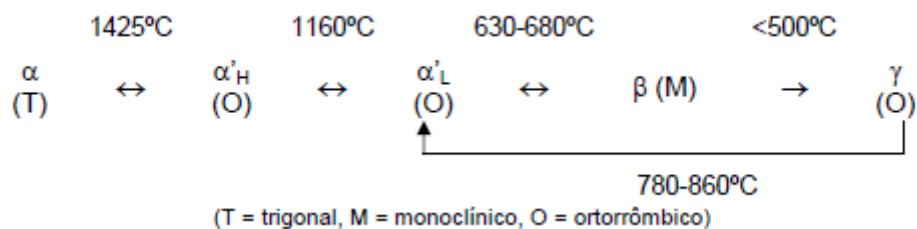
O  $\text{C}_3\text{S}$  puro contém 73.7% de  $\text{CaO}$  e 26.3% de  $\text{SiO}_2$ . A alita cristaliza a cerca de  $1450^\circ\text{C}$  como polimorfo romboédrico, porém com o arrefecimento inverte para estruturas de temperaturas mais baixas. Cristais pequenos, ricos em substituições, são formados a temperaturas mais altas,

e ao arrefecerem invertem para  $M_3$ . Cristais formados a temperaturas mais baixas são maiores e mais pobres em substituições e podem sofrer transição parcial ou completa a  $M_1$  ou raramente a  $T_2$ .

## Belita

A belita (Figura 3.2), de composição  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  e abreviada por  $\text{C}_2\text{S}$  está presente como o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento, e sendo este mais estável volta a formar-se no arrefecimento. O  $\text{C}_2\text{S}$  é o primeiro deste complexo a ser formado, para que em misturas estequiométricas toda a sílica combinada esteja presente na forma de  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ , a  $1200^\circ\text{C}$  [15].

Apresenta cinco polimorfos diferentes, sendo o  $\beta$  o único que se encontra em clínqueres industriais:



Os arranjos dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$  são bastante similares nos polimorfos  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  e  $\beta$  mas diferentes em  $\gamma$ . Assim como na alita os polimorfos de temperatura mais alta normalmente não conseguem ser preservados a temperatura ambiente a menos que se utilize iões estabilizadores.



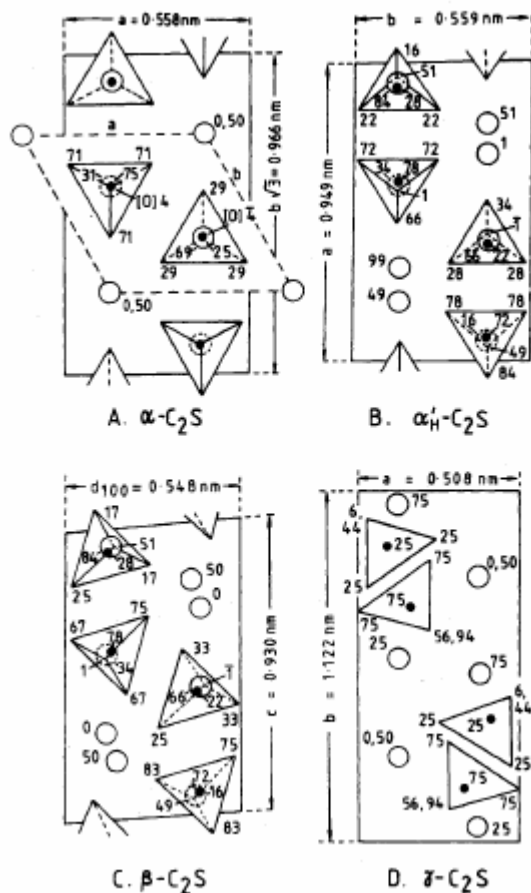


Figura 3. 2: Estrutura Cristalina do polimorfo da belita [14]

### Fase aluminato

O aluminato está presente, principalmente na forma de  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  abreviado por  $\text{C}_3\text{A}$ . Este composto cristaliza no sistema cúbico e não exibe polimorfismos. A estrutura cristalina é composta por íons  $\text{Ca}^{2+}$  e anéis de seis tetraedros (Figura 3.3)  $\text{AlO}_4$ , de fórmula  $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18-}$ .

O  $\text{C}_3\text{A}$  puro contém 62.3%  $\text{CaO}$  e 37.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em clínques industriais, as formas cúbicas e ortorrômbicas podem ocorrer juntas ou separadas [14].

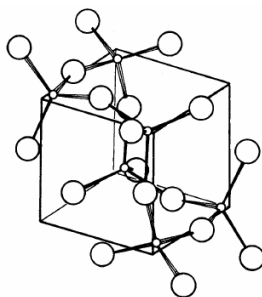


Figura 3. 3: Anéis de  $\text{Al}_6\text{O}_{18}$  na estrutura cristalina do  $\text{C}_3\text{A}$  [14]

### Fase Ferrita

A fase ferrita (Figura 3.4) aparece como sendo o constituinte principalmente na forma  $4\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , abreviada por  $\text{C}_4\text{AF}$ , é uma solução sólida do sistema ortorrômbico. Em

muitos clínqueres,  $C_4AF$ , encontra-se intimamente misturado ao  $C_3A$ , podendo mesmo ocorrer intercrescimento devido à similaridade nos parâmetros de cela dos dois minerais. Em clínqueres industriais há pouca ou nenhuma substituição de  $Ca^{+}$  em  $C_4AF$ , as substituições estão contidas essencialmente nas coordenações octaédricas e tetraédricas [14].

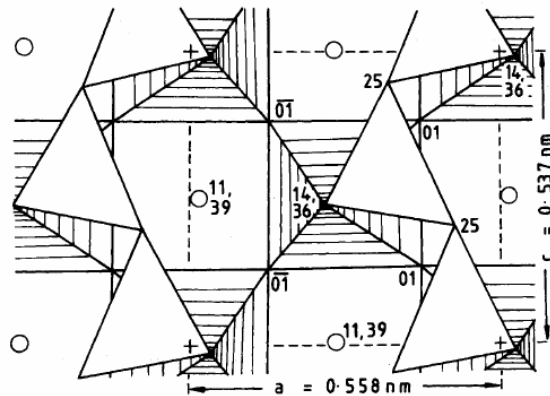


Figura 3. 4: Estrutura cristalina  $C_4AF$  [14]

Este composto apresenta-se como forma de garantir resistência à corrosão química do cimento e com baixa reatividade hidráulica.

### 3.1.2 Gesso

O gesso é um mineral relativamente comum presente nas rochas sedimentares, forma-se por precipitação de sais de sulfato de cálcio di-hidratados ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

O gesso no cimento tem como principal função controlar o seu tempo de presa. Isto é, o tempo que um cimento demora a endurecer, ou seja a secar, ao adicionar gesso retarda-se este tempo [17].

### 3.1.3 Cinzas volantes

As cinzas volantes são um produto da queima residual do carvão pulverizado nas caldeiras de centrais termoelétricas. Quando secas têm uma textura e cor semelhantes à do cimento, sendo constituídas essencialmente por partículas esféricas muito finas, compostas principalmente por sílico-aluminatos. Apresentam propriedades pozolânicas, que permite fixar o cálcio, ao contactar com a água, formando silicatos de aluminatos de cálcio, compostos estes semelhantes aos obtidos nas reações de hidratação de cimento [18].

### 3.1.4 Calcário

Os calcários são rochas sedimentares que possuem elementos clásticos envolvidos por um cimento carbonatado. O calcário presente nas pedreiras de Outão são do tipo mesozoico e quanto à sua litoestratigrafia pode-se classificar como sendo um calcário pelágico.

O filer é um material com finura próxima à do cimento, proveniente da moagem do calcário e que é adicionado ao clínquer, depois de moído, obtendo-se assim um cimento de tipo diferente. Benéfico para as seguintes propriedades do cimento: trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, capilaridade, exsudação e tendência para fissuração. A adição de filer atua como corretor granulométrico dos finos [9].

## 3.2 Raio X e Difração por raios-X (DRX)

### 3.2.1 Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, e são caracterizados por terem comprimentos de onda na ordem dos  $1\text{\AA}$  e frequência acima dos  $10^{16}$  hertz. Albert Einstein introduziu o conceito de quantidade de energia, contrariando assim a ideia de caráter ondulatório das radiações eletromagnéticas. Esta nova teoria propõe que a luz bem como todas as radiações eletromagnéticas são formadas por pequenas partículas às quais se dá o nome de fótons. Estas partículas são compostas por quantidades de energia bem definidas, proporcionais à sua frequência. Dada pela Expressão 1.

$$E_{\text{fotão}} = h\nu$$

Expressão 1: Cálculo da energia do fóton

Onde:

$E$  é a energia do fóton

$\nu$  é a frequência

$h$  é constante de Planck que tem o valor de  $6.62\text{E-}^{34} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1}$

Atualmente, a teoria mais aceita é aquela que afirma que os raios X bem como as radiações eletromagnéticas possuem uma natureza dual partícula-onda, ou seja, tanto se podem comportar como onda, como podem se comportar como partícula, dependendo do processo em que estão envolvidos. Ao contrário da radiação gama e das radiações corpusculares, os raios X são provenientes da camada eletrônica dos átomos e são obtidos por meio de tubos que promovem a produção da radiação X [19].

### 3.2.2 Difração por raios-X (DRX)

#### 3.2.2.1 Princípios

A difração de raios-X, designada por DRX, representa um fenómeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os eletrões dos átomos componentes de um material. A técnica consiste na incidência da radiação numa amostra e na deteção dos fotões difratados, que constituem um feixe. Num material onde os átomos estejam arrançados periodicamente no espaço, característica esta comum em estruturas cristalinas, o fenómeno da difração de raios-X ocorre nas direções de dispersão que satisfazem a Lei de *Bragg* [20].

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo  $\theta$  (ângulo de Bragg), tem-se:

$$n\lambda = 2 * d * \sin \theta$$

Expressão 2: Lei de *Bragg*

Onde,

$\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal;

$d$  corresponde à distância entre os planos de átomos;

$n$  corresponde à ordem da difração.

Os aparelhos mais utilizados para a medição são difratómetros e câmaras de monocristais, sendo estas últimas usadas de forma restrita na determinação de parâmetros cristalográficos. No difratómetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detetor, segundo um arranjo geométrico conhecido como geometria *Bragg-Brentano* (Figura 3.5), que possibilita a obtenção do ângulo  $2\theta$ .

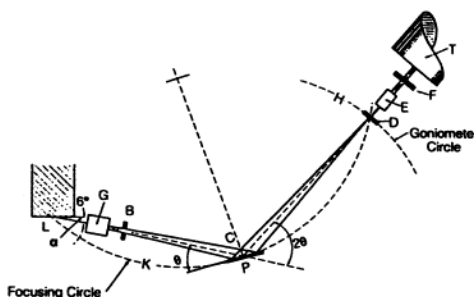


Figura 3. 5: Geometria de Bragg-Brentano [21]

O feixe é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha da base, o *background*, registado num espectro de intensidade versus o ângulo  $2\theta$ , constituindo assim o padrão difratométrico.

As intensidades obtidas em ângulo  $2\theta$ , correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem a mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller,  $hkl$ . O padrão difratométrico representa um conjunto de perfis de difrações individuais, cada qual com a sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem à medida que se afastam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ .

As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ou a distância interplanar e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo a sua identificação através das posições angulares e das intensidades relativas dos picos difratados.

### **3.2.2.2 Métodos de análise**

O método do pó implica que a amostra seja pulverizada e posteriormente fixada num porta-amostras, por prensagem ou colagem, e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai-se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente desta técnica prende-se com o facto de poder ocorrer sobreposição de difrações de componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. No método do pó a identificação das substâncias é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X baseia-se nas intensidades dos picos do difratograma, que para além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, ainda refletem a proporção das fases na amostra [20].

### **3.2.2.3 Fatores que interferem na intensidade, posição e perfil do pico**

As informações que dão origem aos difratogramas são afetadas não só por sobreposições dos planos de difração como também por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações que afetam, principalmente, a intensidade e o perfil dos picos.

O **fator de polarização** é de natureza física, causado pela passagem dos raios-X na amostra, onde a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas tendo a sua causa atribuída à falta de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão. Este fator provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.

O **zero do goniômetro**, valor este determinado durante a calibração do equipamento de difração, deve apresentar valor abaixo de  $0.02^\circ$ , de modo a reduzir os efeitos de deslocamento de picos, bem como o seu alinhamento, que vai interferir com a linha de base.

As **radiações  $K_\alpha$  e  $K_\beta$**  geradas no tubo de raios-X têm comprimento de onda definidos, sendo que a  $K_\alpha$  é de interesse na difração de raios-X, enquanto a radiação  $K_\beta$ , de menor comprimento de onda deve ser eliminada, através de um monocromador ou um filtro específico. A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica a linha de base dos difratogramas, o que a torna não linear [20].

#### 3.2.2.4 Fatores que influenciam a análise

Fatores que estejam diretamente relacionados com a preparação das amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada difração: posição angular, intensidade e perfil do pico. A orientação preferencial corresponde à tendência das cristalites para apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta-amostras, efeito este comum a compostos fibrosos, tabulares ou laminados. Para minimizar este efeito, a pulverização da amostra deve ser o mais eficiente possível e é necessário tomar-se alguns cuidados na prensagem do material no porta-amostras. A orientação preferencial pode influenciar nos resultados do ponto de vista estrutural e influenciar nos resultados quantitativos por afetar de forma inadequada a intensidade dos picos.

O deslocamento da amostra devido à fuga do ponto focal da ótica do difratômetro pode ocorrer devido à dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento e da sua calibração, minimizando o seu efeito nas intensidades de picos do difratograma [20].

#### 3.2.2.5 Método de Rietveld

O método de Rietveld, que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações possam ser extraídas dos difratogramas. Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas

cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida. Para além disto, este método apresenta-se como um método de quantificação automático, uma vez que permite efetuar uma análise em menos de 5min [22].

## Princípios do método

A forma encontrada por *Rietveld* para fazer quantificações é por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um certo grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade.

O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de *Rietveld*. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual,  $S_y$ , dada por:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Expressão 3: Função residual para a quantidade minimizada no refinamento

O melhor ajuste é conseguido através dos mínimos quadrados para todos os  $y_i$  simultaneamente. Pelo método de *Rietveld*, o difratograma é tratado de forma digital, representado por uma coleção de pontos (dentro de uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem a sua intensidade  $y_i$  (medida diretamente pelo detetor) e uma posição angular  $2\theta_i$ .

## Principais parâmetros de refinamento

No momento em que ocorre o refinamento pelo método de *Rietveld*, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são os seguintes:

- Fator de escala;
- Linha de base;
- Perfil do pico;
- Parâmetros de cela;
- Fator de estrutura;

- Deslocamento;
- Orientação preferencial.

## Metodologia de refinamento

A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas quer observado quer calculado, onde é possível visualizar-se erros como fator de escala, linha de base, contaminações, zero goniométrico, orientação preferencial, é de extrema importância no refinamento. Para que este seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor-se à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

## Indicadores estatísticos

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o fim deste para verificar se o refinamento está a progredir da forma desejada. São vários os indicadores utilizados no método de *Rietveld*, no entanto só se teve em conta o  $R_{wp}$  uma vez que é o parâmetro que se encontra nas análises de difração do laboratório.

- R- perfil ponderado;

$$R_{wp} = \left\{ \sum W_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 / \sum W_i (y_i(obs))^2 \right\}^{1/2}$$

Do ponto de vista matemático,  $R_{wp}$ , é um dos parâmetros que melhor reflete o progresso do refinamento.

## 3.3 Validação de métodos

### 3.3.1 Exatidão

A exatidão de um procedimento analítico é definida como sendo o grau de concordância entre o valor verdadeiro convencional ou um valor de referência aceite e o valor encontrado. A exatidão também pode ser descrita como a medida em que os resultados de ensaios obtidos pelo método e o valor verdadeiro estão de acordo. Desta forma a exatidão é a combinação da veracidade com a precisão.



### 3.3.2 Precisão

A precisão é determinada para circunstâncias específicas de medição, sendo expressa, normalmente das seguintes formas [23]:

- Repetibilidade
- Precisão intermediária
- Reprodutibilidade

Sendo estas formas expressas normalmente pelo desvio padrão e coeficiente de variação. Este último também conhecido por desvio padrão relativo, é dado pela seguinte expressão:

$$C.V. = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$$

Expressão 4: Cálculo do Coeficiente de variação

Onde:

DP é o desvio padrão;

CMD é a concentração média determinada.

### **Repetibilidade**

As condições de repetibilidade podem ser caracterizadas utilizando:

- O mesmo procedimento;
- Os mesmos operadores;
- O mesmo sistema de medição;
- As mesmas condições operativas e a mesma localização;
- Medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares, num curto intervalo de tempo.

A repetibilidade pode ser expressa de forma quantitativa como sendo a medida da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho. O número de análises efetuadas deve representar a rotina do laboratório. [ISO 5725-2: 1994]

- **Limite de repetibilidade**

A partir do desvio-padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetibilidade é aconselhável calcular-se o limite de repetibilidade, representados por  $r$ , que permite ao analista

decidir se a diferença entre análises realizadas é significativa. O limite de repetibilidade é dado por:

$$r = t_{(n-1, 1-\alpha)} \sqrt{2} \cdot S$$

Expressão 5: Cálculo do Limite de Repetibilidade

Sendo:

S= desvio-padrão amostral associado aos resultados considerados para cada nível de concentração

## Precisão Intermédia

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo de forma inequívoca as condições a variar [ISO 5725: Parte 6]. Podendo ser as seguintes:

- Diferentes analistas;
- Diferentes equipamentos;
- Diferentes tempos.

Esta medida de precisão representa a variabilidade dos resultados num laboratório. Na maior parte dos casos, o valor de precisão intermédia é função do nível de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, a partir dos dados obtidos, após eliminação dos resultados discrepantes.

Para determinação e também para um certo controlo deste parâmetro existem vários métodos, entre eles:

- Por meio de gráficos de controlo de desvio-padrão, que pode ser usado tanto para réplicas de amostras como para padrões estáveis ao longo do tempo;
- Por meio da seguinte expressão:

$$Spi_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}$$

Expressão 6: Cálculo da Precisão Intermédia

$Spi_{(j,k)}$  representa o desvio padrão de precisão intermédia.

## Reprodutibilidade

A reprodutibilidade apesar de não ser um componente de validação de método executado por um único laboratório é considerada importante quando um laboratório sente a necessidade de verificar o seu desempenho no que diz respeito a métodos em relação aos dados obtidos por meio de comparação interlaboratorial. A partir do desvio padrão obtido sob condições de reprodutibilidade é possível calcular o limite de reprodutibilidade (R), que permite ao analista decidir se a diferença entre os valores do duplicado das amostras analisadas sob condições de reprodutibilidade é significativa.

### 3.3.3 Erro relativo

Uma forma de avaliar a exatidão de um método de ensaio é através do cálculo do erro relativo (Er), que se expressa em percentagem. Calculado pela seguinte expressão:

$$Er = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \times 100$$

Expressão 7: Cálculo do Erro Relativo

em que:

X<sub>lab</sub>- é o valor obtido experimentalmente, ou a média aritmética dos valores obtidos;

X<sub>v</sub>- é o valor aceite como verdadeiro, ou seja, valor certificado do material de referência certificado.

O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos. Fica ao critério do laboratório definir o grau de exigência em termos de exatidão do método. Um valor de Er inferior ou igual a 5% em alguns casos pode ser aceitável.

### 3.3.4 Incerteza

Como um resultado de medição nada mais é do que meramente uma estimativa do valor verdadeiro de uma grandeza específica, a incerteza torna-se necessária para expressar o grau de dúvida associado ao resultado da medição.

A incerteza possibilita a comparação das medições e é particularmente útil na tomada de decisões. Quando há um limite de tolerância máximo ou mínimo para uma grandeza, seja ele estabelecido por uma legislação ou de alguma outra forma, a incerteza torna-se imprescindível para a interpretação correta do resultado da medição.

## 4. Materiais e Métodos

---

Este capítulo apresenta a explicação de todas as etapas necessárias para a concretização desta dissertação.

Para a realização da **Fase Laboratorial**, efetuou-se a recolha e preparação de dois produtos intermédios, clínquer e gesso. A sua preparação passou pela moagem do material num moinho que simula aquilo que ocorre no processo de produção industrial, passando de seguida ao teste da granulometria do resultante da moagem, para averiguar a necessidade de possíveis afinamentos. Para se proceder à sua caracterização foi necessário realizar os seguintes ensaios: análise elementar de carbono e enxofre, difração por raios-X e fluorescência por raios-X.

O conhecimento da composição de cada um dos produtos intermédios é um fator essencial, tanto para garantir a qualidade do produto final, como para comparação com resultados que se obtenham posteriormente.

O passo seguinte foi a realização de uma mistura de composição conhecida com os produtos intermédios recolhidos, para posterior análise em DRX e averiguar não só a fiabilidade dos resultados do aparelho, como também a influência que a preparação da amostra tem no resultado obtido.

Apresenta-se também uma explicação de todos os equipamentos envolvidos na preparação das amostras, assim como os métodos de preparação averiguados que serão aplicados aos cimentos de produção industrial.

Depois de testados em misturas de composição conhecida aplicam-se os métodos aferidos a cimentos de produção industrial. Para isso, realizaram-se campanhas de recolha de cimentos da produção e respetivos constituintes para análise em DRX, para se proceder à realização da **Fase Industrial**.

De forma a completar algumas das conclusões de trabalhos anteriores [Dissertação Ana Faria] testaram-se tempos de moagem no moinho Herzog para os métodos onde este se incluía, num tempo de 90s.

Por fim, procedeu-se à realização do método clássico para a obtenção dos constituintes do cimento, descrito pela DNP 196-4 2011.

## 4.1 Preparação e caracterização dos produtos intermédios

### Moinho de bolas

A moagem é uma operação unitária de redução de tamanho, em que o tamanho médio dos sólidos alimentados é reduzido pela aplicação de forças de impacto, compressão e abrasão. A redução dos sólidos aumenta a relação área/volume, bem como uniformiza o tamanho das partículas do produto sólido, auxiliando na homogeneização de produtos em pó e na solubilização dos mesmos. Esta operação compreende um gasto de energia que varia consoante a tecnologia usada, isto é, varia conforme o moinho. O moinho de bolas (Figura 4.1), pertence à classe de moinhos finos, é constituído por um cilindro oco em rotação, parcialmente cheio com bolas, cujo eixo pode ser horizontal ou fazer um pequeno ângulo com a mesma direção e onde o material é introduzido e removido pelo mesmo local. A eficiência da moagem aumenta quanto menos lacunas existirem entre as bolas, mas um número excessivo diminui este rendimento. As bolas são normalmente feitas de aço e ocupam entre 30 a 50 por cento do volume total do moinho. Durante o processo de moagem, as bolas estão em constante desgaste e vão sendo substituídas por bolas novas. O fato de existirem bolas de diferentes diâmetros auxilia a moagem para a obtenção de diferentes granulometrias. As principais características dos moinhos de bolas são o baixo consumo de energia, o baixo investimento com alto retorno, e permite obter um desempenho constante e uma granulometria do produto final semelhante. Existem fatores que determinam o tamanho do produto final [24]:

- Propriedades do material de alimentação;
- Peso das bolas;
- Diâmetro das bolas;
- Declive do moinho;
- Velocidade de alimentação;
- Liberdade de descarga;
- Velocidade de rotação do moinho.



Figura 4. 1: Moinho de bolas. O da esquerda usado para moer gesso (bolas de diâmetro menor) e o da direita usado para moer clínquer (bolas de maior diâmetro)

### **Resíduo no peneiro de 45/32 $\mu\text{m}$**

Após a moagem de cada um dos produtos intermédios realizou-se o teste do resíduo 45 ou 32  $\mu\text{m}$ , consoante o tipo de material, tendo para isso, recorrido ao peneiro Alpine (Figura 4.2). Um dos métodos de controlo da finura por exemplo do cimento é saber qual a granulometria que fica retida no peneiro de 45/32  $\mu\text{m}$ , existindo para cada tipo de material um conhecimento de qual o resíduo típico e existe uma correlação entre resíduo e a resistência à compressão.



Figura 4. 2: Alpine

### **Granulometria Laser-Malvern**

A determinação da curva granulométrica de cada um dos produtos intermédios foi efetuada no equipamento *Malvern* (Figura 4.3) permitindo obter a distribuição do tamanho médio das partículas e a possibilidade de compreensão de algumas características dos produtos. É um método mais avançado que o resíduo por peneiro pois dá efetivamente toda a distribuição granulométrica do material e não apenas num ponto.



Figura 4. 3: Medidor de granulometria- Malvern

## **DRX (D4) e FRX (S4)**

As análises obtidas por estes dois métodos são análises distintas que se complementam. A FRX ou análise de fluorescência por raios X, mede a intensidade do raio-X por elementos individuais numa amostra, independentemente dos compostos que estejam presentes na amostra. Por outro lado, o DRX ou análise da difração por raios X mede a intensidades dos picos da difração do cristal devido aos compostos individuais presentes na amostra. Os equipamentos D4 e S4 utilizados para a determinação destes dois ensaios encontram-se na Figura 4.4.



Figura 4. 4: Do lado esquerdo da figura, o DRX, do lado direito da figura, o FRX

## **Análises FRX-AXIOS**

O Axios (Figura 4.5) é também um equipamento de FRX, utilizando na sua análise pastilhas prensadas (Figura 4.6) na prensa manual existente no LQLO, assim como permite analisar pérolas que são fundidas numa das duas peroladoras existentes.

Este equipamento permite efetuar os seguintes ensaios:

### **IQ<sup>+</sup>**

O IQ<sup>+</sup> é um método semi-quantitativo uma vez que apenas nos dá uma estimativa. Não possui uma curva de calibração para uma matriz e permite conhecer os principais óxidos (ou elementos) que fazem parte da constituição da amostra que se pretende analisar.

### **Pro-trace**

O Pro-trace é um método que permite conhecer os elementos minoritários que fazem parte da constituição da amostra que se pretende analisar. Neste método de análise os parâmetros mais importantes são os metais pesados, no entanto, atualmente ainda não existe uma legislação em vigor, em Portugal, que defina quais os parâmetros sobre os quais se deve incidir maior atenção. Noutros países da Europa (nomeadamente França e Suíça) as limitações estão a começar a surgir. É assim importante e fundamental para o laboratório ter um histórico de todos os metais

pesados para definir as suas limitações. As análises quer do clínquer quer do gesso encontram-se no Anexo D, Tabela D.1.

No entanto, é de salientar que estas análises foram realizadas a título informativo e não com objetivo de caraterizar nenhum dos produtos intermédios.

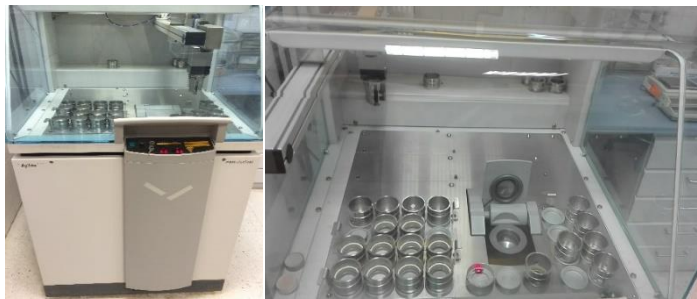


Figura 4. 5: Axios visto do exterior (lado esquerdo) e o painel onde se colocam as amostras para serem analisadas



Figura 4. 6: Pastilha prensada de uma amostra, que tanto pode ser analisada no Axios como pelo DRX

## 4.2 Equipamentos utilizados nos métodos de preparação das amostras

### Moinho de anéis

O moinho de anéis (Figura 4.7) ou de discos vibratório é utilizado para moagem muito rápida, sem perdas e reprodutível, de materiais semiduros, frágeis e fibrosos, reduzindo-os até finura de análise. Uma vez que este tipo de moinho permite que as amostras cheguem a uma alta finura final sendo possível a preparação de amostras cujo destino seja análise espectral.





Figura 4. 7: Moinho de anéis Herzog visto do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito)

Tabela 4. 1: Características do motor de ignição do moinho

<b>Potência</b>	P=1.1 kW
	P=0.65 kW
<b>Velocidade do motor</b>	N=1500 rpm
	N=1120 rpm

### Moinho ROBOLAB (moinho de discos)

O moinho de discos (Figura 4.8) é uma peça de equipamento utilizado para moagem e trituração. É constituído por uma série de placas de aço, ou discos, que rodam no interior de uma máquina de esmagar. Este é um moinho programável com diferentes parâmetros de moagem.



Figura 4. 8: Imagem do moinho do ROBOLAB visto do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito)

Tabela 4. 2: Caraterísticas do moinho do ROBOLAB (modelo Pfaff aqs)

Material	Programa	Tempo (s)	Velocidade (rpm)
Clinker	5	120	500
Cimento	6	130	500

### Prensa manual

A prensa manual (Figura 4.9) de óleo-hidráulica faz prensagem de vários materiais sendo adequada para uma ampla gama de aplicações de prensagem no laboratório, a bomba hidráulica é operada por uma alavanca manual e proporciona uma capacidade de prensagem de até 20 toneladas. Inclui uma mesa sólida à altura de trabalho sobre a qual é colocada a prensa, que tem peso líquido de 130 kg.



Figura 4. 9: Prensa manual fechada

Tabela 4. 3: Caraterísticas da Prensa Manual

<b>Força máxima de pressão</b>	200 kN
<b>Velocidade máxima do êmbolo (ampliação)</b>	3.2 m/sec-25 m/sec
<b>Taxa de alimentação da bomba hidráulica</b>	1.5 dm <sup>3</sup> /min-1.2 dm <sup>3</sup> /min
<b>Bomba de pressão hidráulica</b>	500 bar
<b>Curso do êmbolo</b>	1.1 kW
<b>Distância entre colunas</b>	100 mm
<b>Distância entre travessas</b>	220 mm
<b>Diâmetro do pistão</b>	100 mm
<b>Tempo para uma compressão</b>	50 s (aproximadamente)

### Prensa ROBOLAB (prensa mecânica):

A prensa mecânica é uma máquina que molda materiais através da aplicação de uma força, através de movimento de rotação total ou parcial. Pode ser movido pneumaticamente, com motor elétrico ou mecânico. As forças geradas pelas prensas variam ao longo de seu percurso em função do ângulo de aplicação da força. Quanto mais próximo do ponto de impacto, maior será o torque. No caso específico da prensa existente no ROBOLAB (Figura 4.10) existem dois programas criados pelo laboratório para prensagem de amostras, como cimento ou como clínquer, sendo as forças exercidas em casa um dos programas diferentes, podendo estes programas serem alterados.



Figura 4. 10: Imagem da prensa do ROBOLAB vista do exterior (lado esquerdo) e visto do interior (lado direito)

Tabela 4. 4: Caraterísticas da prensa do ROBOLAB (modelo Pfaff aqs)

Material	Programa	Pressão (ton)	<i>Up time</i> (s)	<i>Hold time</i> (s)	<i>Down time</i> (s)
Clinquer	5	15	30	60	15
Cimento	3	5	30	60	15

### 4.3 Misturas Laboratoriais

Nesta primeira fase do trabalho e de forma a testar o equipamento começou-se por analisar uma amostra, designada como m1, com 95% de clínquer e 5% de gesso. Com os resultados obtidos em DRX, é possível aferir-se sobre o erro associado à medição do teor em gesso pelo aparelho. A mistura em questão foi analisada automaticamente com os parâmetros pré-estabelecidos (software QCX) e foi também analisada como se fosse uma amostra desconhecida onde os picos foram comparados manualmente (ADOC). Neste último ainda se fez variar o tipo de moagem realizada, em que num caso a amostra foi moída no moinho Herzog (m1.1) e a outra foi moída no ROBOLAB (sistema automatizado de preparação e análise de amostras) (m1.2), de forma a verificar se o tipo de moagem pode ou não influenciar os resultados. Para comprovar que este não foi um caso isolado foi necessário reproduzir-se o mesmo ensaio, para determinar a exatidão do equipamento em relação ao espectável teoricamente. Para isso realizaram-se mais 2 misturas, a m1.3 e a m1.4 onde o processo de moagem usado foi o mesmo que na m1.2. Depois de forma a verificar se existe mais alguma forma de obter uma percentagem de gesso semelhante à real, fez-se variar o tipo de programa de prensa na mistura m1.5.

Tabela 4. 5: Métodos utilizadas na preparação da mistura m1

Mistura	Método de preparação
m 1.1	Amostra moída no Herzog, prensada na prensa manual
m 1.2	Amostra moída e prensada como clínquer no ROBOLAB
m 1.3	Amostra moída e prensada como clínquer no ROBOLAB
m 1.4	Amostra moída e prensada como clínquer no ROBOLAB
m 1.5	Amostra moída como clínquer e prensada como cimento no ROBOLAB
m 1.6	Amostra moída como clínquer e prensada como cimento no ROBOLAB
m 1.7	Amostra moída como clínquer e prensada como cimento no ROBOLAB

## 4.4 Métodos de preparação de amostras

Pelas misturas laboratoriais conclui-se que a prensagem e a moagem influenciam a determinação dos constituintes por DRX, pelo que nesta segunda fase do trabalho foi necessário aferir métodos de análise, apresentados na Figura 4.11. Fazendo para isso variar os equipamentos utilizados para a preparação da pastilha que posteriormente será analisada por DRX. Tendo sempre o cuidado de verificar que esta contém todas as condições necessárias para uma devida e correta análise. A descrição detalhada de cada um dos métodos de preparação encontra-se no Anexo B.

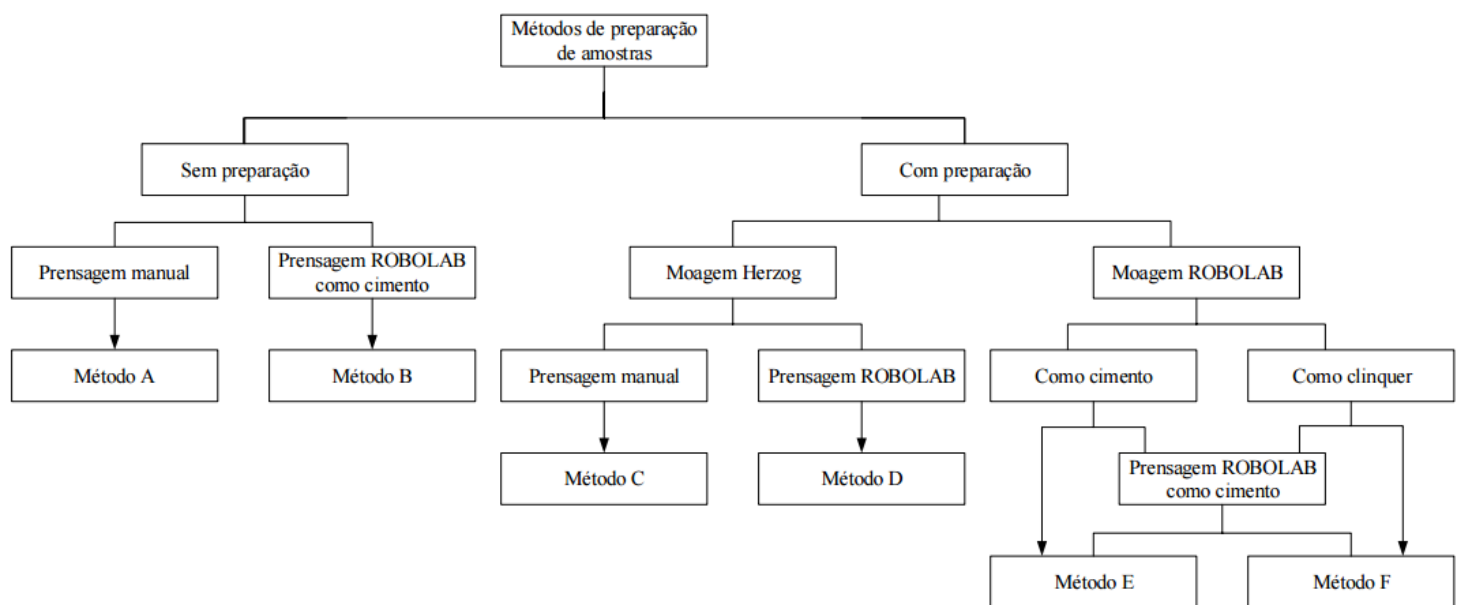


Figura 4. 11: Métodos de preparação de amostras aferidos

## 4.5 Cimentos de Produção Industrial

De seguida procedeu-se à recolha pontual de cimentos de produção industriais, e respetivos constituintes em dias diferentes. Dados aos erros associados às balanças no processo industrial de capacidade de toneladas, e de modo a avaliar a exatidão e composições reais dos constituintes decidiu-se recolher materiais à entrada de moinhos e produto final e caracterizá-los utilizando balanços mássicos (sistemas de equações) que validem as mesmas.

As equações globais dos balanços são as seguintes:

**Equação 1:**  $X.K * RI.K + X.F * RI.F + X.CZ * RI.CZ + X.G * RI.G = RI \text{ Cimento}$

Expressão 8: Equação de balanço ao Resíduo Insolúvel

**Equação 2:**  $X.K * SO3.K + X.F * SO3.F + X.CZ * SO3.CZ + X.G * SO3.G = SO3 \text{ Cimento}$

Expressão 9: Equação de balanço ao teor em sulfatos

**Equação 3:**  $X.K * CO2.K + X.F * CO2.F + X.CZ * CO2.CZ + X.G * CO2.G = CO2 \text{ Cimento}$

Expressão 10: Equação de balanço ao teor em carbonatos

**Equação 4:**  $X.K + X.F + X.CZ + X.G = 100$

Expressão 11: Equação de balanço global

### Legenda:

x- Percentagem de composição de cada constituinte;

K- Clínquer

F- Calcário

CZ-Cinzas

G- Gesso

RI- Resíduo Insolúvel

SO<sub>3</sub>- Teor em Sulfatos (SO<sub>3</sub>)

CO<sub>2</sub>-Teor em Carbonatos (CO<sub>2</sub>)

Os parâmetros resíduo insolúvel, teor em sulfatos e dióxido de carbono foram obtidos por ensaios acreditados, realizados diariamente no laboratório, tendo em conta o tipo de material. Segue-se agora uma pequena descrição dos ensaios realizados. Assim como uma breve explicação sobre as principais características dos equipamentos utilizados.

A determinação do teor em CO<sub>2</sub>, em SO<sub>3</sub> e o resíduo insolúvel, varia de acordo com o tipo de material que se pretende analisar, sendo por isso variável o tipo de ensaio utilizado.

O tipo de ensaio aplicado a cada tipo de material, encontra-se de seguida apresentado, na Tabela 4.6.

Tabela 4. 6: Ensaio realizados a cada tipo de material

Material	SO <sub>3</sub>	Resíduo Insolúvel	CO <sub>2</sub>
<b>Clinker</b>	CS <sup>1</sup> SO <sub>3</sub> -IT L <sup>2</sup> 04 45 03	RI-IT L 04 26 03	PF <sup>3</sup> -IT L 04 25 03
<b>Calcário</b>	CS SO <sub>3</sub> -IT L 04 45 03	RI-IT L 04 26 03	CS CO <sub>2</sub> -IT L 04 45 03
<b>Cinzas</b>	SO <sub>3</sub> Química Clássica	RI-IT L 04 26 03	PF-IT L 04 25 03
<b>Gesso</b>	CS SO <sub>3</sub> -IT L 04 45 03	RI-IT L 04 27 03	CS CO <sub>2</sub> -IT L 04 45 03
<b>Cimento</b>	CS SO <sub>3</sub>	RI-IT L 04 26 03	CS CO <sub>2</sub>
<b>Cimento tipo IV</b>	SO <sub>3</sub> Química Clássica	RI-IT L 04 26 03	PF- IT L 04 25 03

Legenda:<sup>1</sup> CS-Análise Elementar Carbono/ Enxofre<sup>2</sup> ITL-Instruções Técnicas de Laboratório<sup>3</sup> PF-Ensaio de Perda ao fogo**Analizador Elementar de Carbono Enxofre (CS 200)**

Este equipamento (Figura 4.12) faz a análise elementar carbono e enxofre sob a forma de CO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>. Antes de analisar é necessário a realização de brancos (3) para garantir a estabilidade do equipamento. De seguida é necessário passar-se três padrões (Figura 4.13) que definem a gama de valores aceitáveis quer para o teor de enxofre como para o teor de carbono. O 502-413 (que valida a gama baixa do carbono) é composto por ferro fundido e é fornecido pelo fabricante do equipamento. O *Eltra* (que valida a gama baixa do enxofre) é composto por trióxido de enxofre e é fornecido pelo fabricante que lhe atribui o nome. O *Atilh* (que valida as gamas altas quer do carbono quer do enxofre) é uma amostra de cimento sobre a qual se realizam ensaios interlaboratoriais. As restantes informações sobre os padrões encontram-se nas Figuras C.1 e C.2, do anexo C.

Em cada amostra pesada são adicionados aceleradores de combustão (*Iron Chip Accelerator-LECO* e *Alphacel III Tungsten*). No final das análises é necessário confirmar novamente a fiabilidade dos resultados e averiguar se não houve nenhuma alteração no equipamento, passando de novo os padrões de modo a verificar se todos os resultados podem ser aceites.



Figura 4. 12: Medidor elementar de Carbono e Enxofre, CS200, visto do exterior



Figura 4. 13: Padrões utilizados para validar as amostras analisadas

### Resíduo insolúvel

A realização deste ensaio passa por se pesar 1 grama de amostra, de seguida procede-se ao ataque com ácido clorídrico, passando depois à filtração da amostra (Figura 4.14), com água destilada aquecida e mais tarde por cloreto de amónio, de modo a que o filtro fique completamente limpo, para de seguida ser colocado num cadinho calcinado para ser queimado na mufla a 950°C. O valor do resíduo é obtido pela Expressão 12:

$$\%RI = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

Expressão 12: Determinação do teor em resíduo insolúvel (%)

#### Legenda:

m- massa da amostra (g);  
 m<sub>1</sub>-massa do cadinho calcinado (g);  
 m<sub>2</sub>- massa do cadinho com filtro e precipitado, calcinados (g).

O resíduo insolúvel permite quantificar a quantidade de material não hidráulico presente na amostra.





Figura 4. 14: Ensaio do Resíduo insolúvel, filtração da amostra

### Teor em sulfatos

O procedimento deste ensaio (Figura 4.15) é muito idêntico ao anterior, sendo que neste caso em particular é o filtrado o produto final que se pretende e não o filtro como no caso anterior, sendo a amostra lavada até se perfazer os 200 mL. O produto final é ainda aquecido, adicionando depois cloreto de bário e posteriormente filtrado com água bem quente. Tal como no ensaio anterior o filtrado é colocado num cadinho e colocado na mufla a 950°C.

O valor do resíduo obtido é dado pela Expressão 13:

$$\%SO_3 = 100 \times (P_f - P_i) \times 0.343$$

Expressão 13: Determinação do teor em sulfatos (%)

#### Legenda:

P<sub>i</sub>- Peso do cadinho calcinado (g);

P<sub>f</sub>- Peso do cadinho e precipitado calcinado (g).



Figura 4. 15: Ensaio do Teor em sulfatos, filtração da amostra

### Perda ao fogo

Este ensaio consiste na queima da amostra a 950°C. Para isso é necessária a utilização de cadinhos previamente calcinados (Figura 4.16) e de porcelana, para que possam resistir às elevadas temperaturas.

A perda ao fogo é a perda de massa do cimento a 950°C, mostra o grau de carbonatação e hidratação por exposição atmosférica do CaO e do MgO livres. E é obtida pela Expressão 14:

$$\%P.F. = \frac{(m_i - m_f)}{(m_i - (m_c))} \times 100$$

Expressão 14: Determinação da Perda ao Fogo (%)

Legenda:

m<sub>i</sub>- massa da toma+cadinho inicial (g);

m<sub>f</sub>- massa da toma+cadinho calcinada (g);

m<sub>c</sub>- massa do cadinho (g).



Figura 4. 16: Cadinho calcinado com amostra para ser queimado na mufla a 950°C

## **4.6 Variação dos tempos de moagem**

O tempo de moagem de uma amostra é um fator de extrema importância. A moagem influencia a granulometria da amostra que consequentemente afeta propriedades como resistência, tempo de presa, entre outras.

De forma a encerrar algumas conclusões de trabalhos anteriores, testou-se para os dois métodos de preparação onde o moinho Herzog se inseria (C e D) e prepararam-se amostras para posterior análise, com uma moagem cuja duração foi de 90s, o triplo do tempo que é usado habitualmente. Em paralelo, estudou-se também a sua granulometria através da análise de curvas de distribuição de partículas para três tipos de moagem: moagem industrial, moagem de 30s no moinho Herzog e por fim moagem com 90s no moinho Herzog.

## **4.7. Análise dos constituintes pela DNP 196-04 2011**

A realização do método clássico para a determinação dos constituintes do cimento seguiu a metodologia descrita na DNP CEN/TR 196-04 2011, tendo-se realizado as seguintes modificações:

- Não se fez lavagem do filtro até massa constante;
- Definiu-se uma velocidade de agitação de 270 rpm;
- Afinou-se a amostra de cimento no almofariz para posterior passagem na malha de 150 micron;

As alterações ao projeto de norma foram realizadas com base na experiência dos analistas que trabalham no laboratório e que já têm algum conhecimento em relação aos resultados obtidos.

A lavagem do filtro até massa constante é um procedimento pouco fiável uma vez que o material utilizado para a realização do ensaio não permite obter valores para o peso do filtro que sejam constantes, e sabe-se que a não lavagem do filtro até massa constante não afeta de forma significativa os valores obtidos.

A definição de uma velocidade de agitação foi necessária visto que a DNP não refere a que velocidade se deve agitar a amostra, tendo-se chegado ao valor acima referido por experimentação, a esta velocidade consegue-se uma boa diluição da amostra e a não formação de grumos.

Por fim, foi necessário passar a amostra na malha porque assim consegue-se garantir a finura ideal de modo a facilitar as etapas seguintes do ensaio.

## 5. Discussão dos resultados obtidos

---

Uma vez mais é de salientar que esta dissertação se encontra dividida em duas partes, e, portanto, este capítulo estará também ele dividido. Começando por apresentar os resultados correspondentes à fase laboratorial e de seguida os resultados relativos à fase industrial.

### 5.1 Resultados da Fase Laboratorial

#### 5.1.1 Caracterização dos produtos intermédios

##### 5.1.1.1 Clínquer

###### Resíduo no peneiro 45 $\mu\text{m}$

Após a moagem deste produto intermédio realizou-se o ensaio do resíduo 45  $\mu\text{m}$  para se verificar a finura do clínquer, obteve-se um valor de 19,1%, este valor é relativamente elevado quando comparado com clínqueres industriais. No entanto com este tipo de moagem não é possível diminuí-lo para valores mais aceitáveis. Sendo a granulometria afinada posteriormente com outro tipo de moagem e para valores de resíduo mais baixos.

###### Determinação da granulometria-Malvern

A realização deste ensaio permite analisar a granulometria da amostra, apresentada na Figura 5.1.

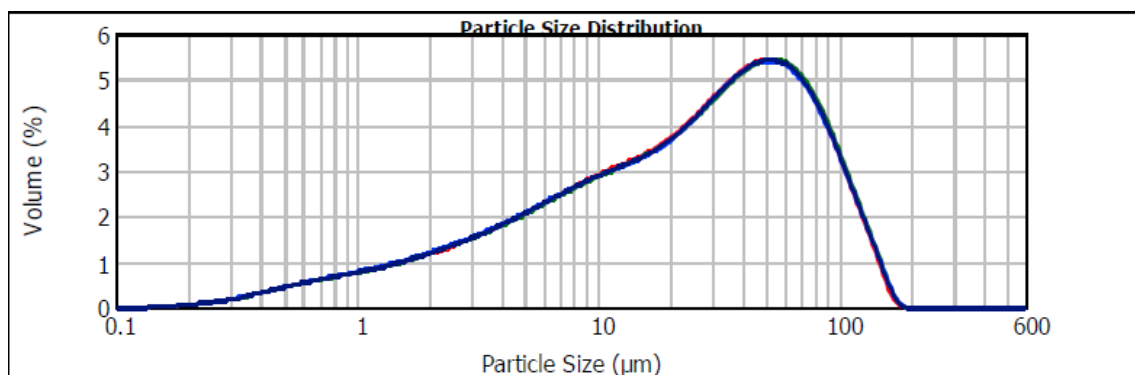


Figura 5. 1: Análise Malvern Clínquer

#### Difração por raios-X (D4) e Fluorescência por raios-X (S4)

O DRX e o FRX proporcionam uma análise quer qualitativa quer quantitativa das amostras, os resultados obtidos nestes dois ensaios encontram-se nas Tabelas 5.1 e 5.2, estando referidos apenas os parâmetros mais importantes na caracterização deste material.

Tabela 5. 1: Análise DRX do Clínquer

Parâmetro	Fórmula	Valor (%)
C3S	3CaSiO <sub>2</sub>	67.3
C2S	2CaOSiO <sub>2</sub>	13.4
C3A	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7
C4AF	4CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.4
Cal Livre	CaO	0.5
Periclase	MgO	0.4
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	0.0
Arcanite	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5
Langbeinite	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.0
Aphthitalite	(K,Na) <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.4
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	0.0

Tabela 5. 2: Análise XRF Clínquer

Parâmetro	Valor (%)
SiO <sub>2</sub>	20.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56
CaO	65.11
MgO	1.56
K <sub>2</sub> O	0.66
Na <sub>2</sub> O	-0.33
SO <sub>3</sub>	1.41
TiO <sub>2</sub>	0.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.133
SrO	0.036
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.056
SUM	98.99

## Analizador Elementar de Carbono e Enxofre – CS 200

A análise da amostra de clínquer no CS 200 permitiu verificar que o teor em  $\text{SO}_3$  é 1.45% e o de  $\text{CO}_2$  é de 0.42%, estes valores são correspondentes à concentração de cada um desses elementos na amostra. Os valores apresentados correspondem a uma média aritmética para os valores obtidos para cada um dos ensaios de repetibilidade, que neste caso em concreto foram três.

### 5.1.1.2 Gesso

#### Resíduo no peneiro 45 $\mu\text{m}$

O resíduo 45  $\mu\text{m}$  do gesso é 39,1%, valor que é relativamente elevado quando comparado com gessos industriais. O tipo de moagem realizada no moinho de bolas não é a mais indicada para este material, uma vez que ao longo do processo, o deslocar das bolas faz com que haja um aquecimento do moinho e consequentemente um aquecimento do gesso, que começa a aglomerar-se, o que dificulta este procedimento e altera as características deste material. A granulometria é afinada posteriormente com outro tipo de moagem e para valores de resíduo menores.

#### Determinação da granulometria- *Malvern*

A realização permite analisar a distribuição granulométrica da amostra de gesso, apresentada na Figura 5.2.

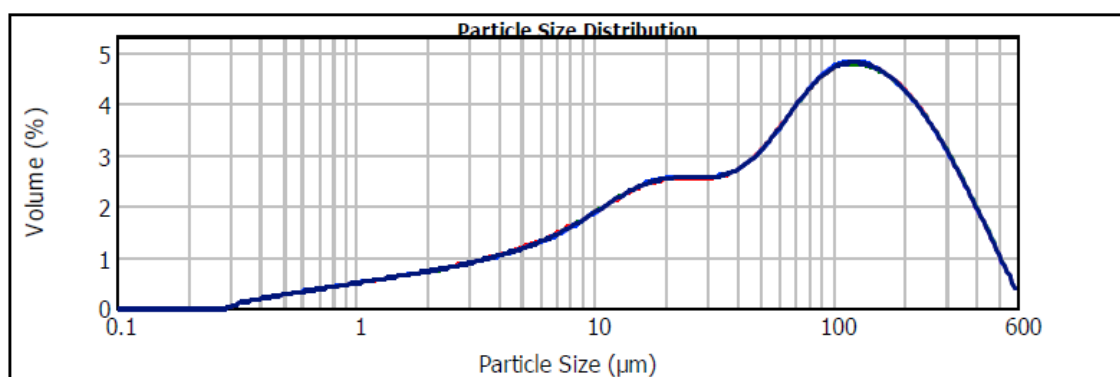


Figura 5. 2: Análise Malvern Gesso

#### Difração por raios-X (D4)

O DRX proporciona uma análise quer qualitativa com quantitativa das amostras, sendo esta análise realizada em ADOC. A análise XRF não se realiza a este tipo de material.

Tabela 5. 3: Análise DRX Gesso

Parâmetro	Fórmula	Valor (%)
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67.57
Hemi-hydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	0.13
Anhydrite	$\text{CaSO}_4$	10.88
Calcite	$\text{CaCO}_3$	0.05
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	15.42
Quartzo	$\text{SiO}_2$	3.09
Ilite	-	1.77
Chlorite	-	1.09
SO3_XRD	-	37.87

#### Analizador Elementar de Carbono e Enxofre – CS 200

A análise da amostra de gesso no CS 200 permitiu verificar que o teor em  $\text{SO}_3$  é de 37.99% e o de  $\text{CO}_2$  é de 6.58%, estes valores são correspondentes à concentração de cada um desses elementos na amostra. Os valores apresentados representam uma média aritmética dos valores obtidos para os ensaios de repetibilidade que no caso do gesso foram oito.

#### 5.1.2 Misturas Laboratoriais

##### 5.1.2.1 Resultados da análise DRX para cada um dos métodos

A mistura de composição conhecida foi realizada de forma a testar os resultados obtidos na análise por difração de raios-X uma vez que, com uma mistura ideal sobre a qual se sabe os principais componentes que a constituem é possível verificar se ocorrem ou não desvios nos resultados da difração. Neste capítulo fez-se variar o método de preparação das amostras, de forma a despistar eventuais erros que possam estar associados à preparação das pastilhas para posterior análise. Com os resultados obtidos foi possível concluir-se que a moagem pelo ROBOLAB é aquela que “destrói” menos os cristais de gesso conseguindo-se obter uma percentagem de gesso semelhante à real.

Os resultados obtidos estão apresentados na figura 5.3.

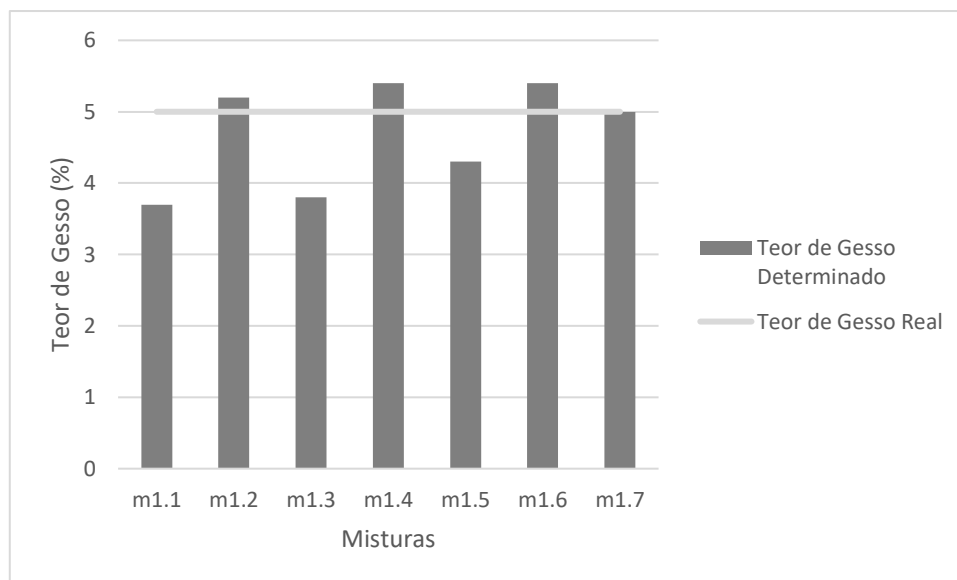


Figura 5. 3: Variação do teor de Gesso na mistura de composição conhecida

Por observação do gráfico é possível verificar-se que a mistura m1.7 cuja preparação passou por moer a amostra com preparação no programa usado para clínqueres e posteriormente analisada como cimento é aquela que apresenta teor em gesso mais próximo do valor real. No entanto, este método de preparação não foi considerado válido uma vez que o objetivo para a etapa seguinte seria a aplicação destes métodos a cimentos de produção cuja granulometria está afinada de tal modo que não pode ser comparada à de um clínquer.

Esta primeira fase permite concluir que só pela preparação, variando a moagem, temos diferenças de gesso entre os 0 e 1.3% para um valor real de 5%.

#### 5.1.2.2 Comparação dos resultados da análise DRX com o estimado por balanços mássicos

A comparação entre os valores estimados da mistura realizada com os resultados obtidos pelas análises de DRX não foi possível realizar, uma vez que inicialmente não se tinha pensado realizar balanços mássicos, como serão apresentados no próximo capítulo. Não se tendo efetuado a tempo, os ensaios necessários para a realização dos mesmos.



## 5.2 Resultados Fase Industrial

### 5.2.1 Balanços Mássicos aos Cimentos de Produção Industrial

Para se poder determinar os valores teóricos expectáveis recorreu-se à minimização do erro da soma dos quadrados dos desvios de diferentes parâmetros do cimento, recorrendo-se à ferramenta *Solver* do Excel, através das expressões descritas no capítulo anterior (Expressões 8, 9 e 10). Em alguns dos cimentos foi necessário retirar-se dos balanços mássicos, a equação referente ao resíduo insolúvel, visto que o valor correspondente à soma dos quadrados dos desvios desta forma apresentava valores mais aceitáveis. Uma das causas possíveis prende-se com a robustez do método para a determinação do resíduo insolúvel. Este método é o que tem repetibilidade e reprodutibilidade maiores, ou seja, é passível de deter maior incerteza.

#### Parâmetros analisados para aferir a constituição do CEM I 52.5R

Na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados obtidos em cada um dos ensaios para este tipo de cimento.

Tabela 5. 4: Resultados das análises para efetuar os balanços mássicos CEM I 52.5R

Constituintes	SO <sub>3</sub>	Resíduo Insolúvel	CO <sub>2</sub>
Clínquer	1.07	0.95	0.39
Gesso	30.30	10.99	8.05
Cimento	2.21	0.90	0.74

#### Parâmetros analisados para aferir a constituição do CEM I 42.5R

Na Tabela 5.5 apresentam-se os resultados obtidos em cada um dos ensaios para este tipo de cimento.

Tabela 5. 5: Resultados das análises para efetuar os balanços mássicos CEM I 42.5R

Constituintes	SO <sub>3</sub>	Resíduo Insolúvel	CO <sub>2</sub>
Clínquer	1.23	0.95	0.28
Gesso	35.80	7.67	5.30
Calcário	1.10	2.94	38.60
Cimento	2.82	0.68	2.07

### Parâmetros analisados para aferir a constituição do CEM II/ A-L 42.5R

Na Tabela 5.6 apresentam-se os resultados obtidos em cada um dos ensaios para este tipo de cimento.

Tabela 5. 6: Resultados das análises para efetuar os balanços mássicos CEM II/ A-L 42.5R

Constituintes	SO <sub>3</sub>	Resíduo Insolúvel	CO <sub>2</sub>
Clínquer	1.45	1.37	0.63
Gesso	32.38	11.01	6.34
Calcário	169	6.35	40.56
Cimento	2.67	1.49	6.04

### Parâmetros analisados para aferir a constituição do CEM IVA(V) 32.5R-SR

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados obtidos em cada um dos ensaios para este tipo de cimento.

Tabela 5. 7: Resultados das análises para efetuar os balanços mássicos CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Constituintes	SO <sub>3</sub>	Resíduo Insolúvel	CO <sub>2</sub>
Clínquer	1.25	0.34	0.32
Cinzas	0.60	80.30	2.99
Gesso	32.90	11.67	6.68
Calcário	0.51	3.77	38.67
Cimento	2.52	19.56	3.58

A composição aferida para cada um dos tipos de cimento com base nos balanços mássicos encontra-se na Tabela 5.8.

Tabela 5. 8: Composição aferida para os tipos de cimento recolhidos (balanços mássicos)

<b>Tipos de cimento</b>	<b>Clínquer (%)</b>	<b>Gesso (%)</b>	<b>Calcário (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>
<b>CEM I 52.5R</b>	93	7	-	-
<b>CEM I 42.5R</b>	91	5	4	-
<b>CEM II/ A-L 42.5R</b>	81	4	15	-
<b>CEM IV/A(V) 32.5R-SR</b>	66	5	6	23

### 5.2.2 Composição dos Cimentos de Produção Industrial

A composição registada nas balanças do processo encontra-se na Tabela 5.9

Tabela 5. 9: Composição aferida para os tipos de cimento recolhidos (balanças do processo)

<b>Tipos de cimento</b>	<b>Clínquer (%)</b>	<b>Gesso (%)</b>	<b>Calcário (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>
<b>CEM I 52.5R</b>	94	6	-	-
<b>CEM I 42.5R</b>	91	5	4	-
<b>CEM II/ A-L 42.5R</b>	79	4	17	-
<b>CEM IV/A(V) 32.5R-SR</b>	69	4	5	22

Por observação das Tabelas 5.8 e 5.9 é possível verificar-se que os valores das composições obtidas para cada um dos cimentos são bastante próximos aos valores registados nas balanças do processo, em diferença absoluta.

### 5.2.3 Análise dos constituintes de cada um dos cimentos por DRX

Neste capítulo apresentam-se os valores obtidos das análises de DRX realizadas aos quatro tipos de cimento, cujo objetivo é aferir a repetibilidade de cada método de preparação e escolher o método que melhor se adequa a cada cimento.

Para isso, realizaram-se análises a amostras de cada um dos tipos de cimento recolhidos e de acordo com os métodos de preparação referidos no capítulo anterior. Os parâmetros da análise de DRX focados de seguida foram os representativos da constituição de cada cimento. Tendo-se focado também o parâmetro  $C_3S$ , que é o componente principal do clínquer, uma vez que quando este apresenta amplitudes significativas provoca alterações de crescimento nas resistências mecânicas a 28 dias.

Teve-se em conta, ainda, parâmetros como o ajuste dos picos (*rwp*) e também o tamanho do cristal. Os valores de *rwp* são considerados aceitáveis quando inferiores a 7.5, considerando estas implementadas no laboratório. Os valores considerados aceites para o *cristal size*, variam entre 120-130 nm para qualquer tipo de cimento, exceto para o cimento CEM IV/A(V) 32.5R-SR cujo *cristal size* pode ir até cerca de 200 nm. O *cristal size* dá a noção do “nível de moagem” que cada amostra teve. Ao afastarmo-nos destes valores significa que a amostra foi moída demais. Os valores acima referidos são de cimentos de Outão sem qualquer tipo de moagem laboratorial.

Para cada tipo de cimento, fizeram-se três pastilhas para cada método de preparação e analisou-se em DRX, dez vezes consecutivas.

De modo a verificar a repetibilidade dos ensaios, foram determinados os seguintes parâmetros estatísticos: média, desvio padrão e coeficiente de variação. Sendo este último a fração entre o desvio padrão e a média, descrito pelo procedimento interno PTL 04 04-Validação de Métodos, no ponto 7.6.1 correspondente à repetibilidade.

Os resultados globais da análise de DRX de cada um dos tipos de cimentos, encontram-se no anexo E.

Os valores apresentados relativos à percentagem de clínquer obtém-se pela Expressão 15:

$$\% \text{Clínquer} = \%C_3S + \%C_2S \text{ (beta)} + \%C_4AF + \%C_3A + \%Cal_{\text{Livre}} + \%Periclase \\ + \%Quartzo + \%Portlandite + \%Arcanite$$

Expressão 15: Cálculo da percentagem de Clínquer numa análise por DRX

## Análise DRX do CEM I 52.5R

Na Tabela 5.10 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos por DRX com os resultados da composição real do cimento.

Tabela 5. 10: Comparação da constituição do cimento real e com a obtida por DRX

Constituintes (%)							
Balanços Mássicos		Balanças do Processo		DRX			
Clínquer	Gesso	Clínquer	Gesso	Métodos	Clínquer	Gesso	Calcário
93	7	94	6	A	92,9	6,4	0,8
				B	89,4	6,5	4,2
				C	95,5	3,5	1,0
				D	95,3	3,1	1,7
				E	94,6	3,8	1,6
				F	95,1	3,9	1,1

É possível verificar-se que, em diferença absoluta, os erros entre a composição pelos balanços mássicos e as balanças do processo, variam em 1%. Em termos dos resultados obtidos pela análise por difração, os erros são mais significativos quando se analisa o teor em gesso registado. No entanto, no clínquer os erros não excedem os 4%. O método A e o método E são os métodos cuja composição obtida por DRX se encontra mais próxima da real. No caso do método E, o teor em gesso varia na ordem dos 3%, quando comparado com o valor real, mas esta diferença está associada à preparação desta amostra. O calcário encontra-se apresentado a título informativo e não comparativo, visto que este tipo de cimento não tem na sua composição este constituinte, uma possível causa será o desajuste da linha de base do difratograma.

Métodos	Constituintes (%)								
	Média			Desvio Padrão			Coeficiente de variação		
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário
A	92,9 (58,4)	6,4	0,8	0,4 (0,8)	0,3	0,2	0,004 (1,4)	4,6	22,9
B	89,4 (53,0)	6,5	4,2	3,0 (3,9)	0,7	2,4	0,03 (7,4)	10,4	56,7
C	95,5 (59,2)	3,5	1,0	0,3 (0,4)	0,2	0,3	0,003 (0,7)	5,2	32,1
D	95,3 (58,5)	3,1	1,7	0,9 (19,2)	0,2	0,8	0,009 (32,9)	5,5	45,7
E	94,6 (58,0)	3,8	1,6	0,5(0,5)	0,3	0,5	0,005 (0,9)	7,0	31,0
F	95,1 (59,0)	3,9	1,1	0,3 (0,6)	0,4	0,4	0,003 (1,0)	10,3	34,5

Tabela 5. 11: Análise estatística para os diferentes métodos de preparação

Os valores apresentados na Tabela 5.11, representam uma média global obtida para três amostras preparadas da mesma forma e analisadas dez vezes consecutivas. A amplitude

associada (Máximo-Mínimo) aos valores de  $C_3S$ , é 6,2%, e respetivamente o valor associado ao clínquer é 6,1%. A amplitude associada ao gesso é de 3,4%.

À semelhança do que foi realizado para a média também o desvio padrão apresentado é global. A amplitude associada ao  $C_3S$  é de 18,9%, ao clínquer 2,7% e ao gesso 0,5%.

Os valores das amplitudes quer da média quer desvio padrão para cada um dos constituintes foram calculados com base nos resultados apresentados no anexo F.

No geral, os valores do coeficiente de variação estão abaixo do critério de aceitação, 10%. Exceto, nos casos em particular do gesso para os métodos B e F e para o  $C_3S$  no método D. Em suma, tendo em conta a média de *rwp* para cada um dos métodos estão todos dentro da gama de valores aceitáveis, o mesmo não acontece com os valores de *crystal size* para os métodos B e C, em que o valor médio para o primeiro método é de 138,91 nm e para o segundo é de 98,61 nm. O valor de *crystal size*, como já referido, permite ter uma ideia do “nível de moagem” da amostra, no caso do método C o valor deste parâmetro está cerca de 18% abaixo do valor de referência. Em teoria quanto mais moagem um cimento sofre, mais cristais são destruídos e, por conseguinte, menos correta será a análise por DRX.

Por todos estes motivos, conclui-se que os melhores métodos de preparação de amostras para este tipo de cimento são: **A e E**.

### Análise DRX do CEM I 42.5R

Na Tabela 5.12 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos por DRX com os resultados da composição real do cimento.

Tabela 5. 12: Comparação da constituição do cimento real e com a obtida por DRX

Constituintes (%)									
Balanços Mássicos			Balanças do Processo			DRX			
Clínquer	Gesso	Calcário	Clínquer	Gesso	Calcário	Métodos	Clínquer	Gesso	Calcário
91	5	4	91	5	4	A	88,5	6,8	4,3
						B	89,6	5,0	5,3
						C	92,7	2,6	4,7
						D	93,3	2,0	4,7
						E	91,1	3,6	5,3
						F	90,6	3,8	5,7

A composição real deste tipo de cimento obtida quer pelos balanços mássicos quer pelas balanças do processo é igual. No que diz respeito aos resultados obtidos pelas análises de DRX, os erros variam entre 1 e 3%, no caso do clínquer. Entre os 0,3 e os 2,8% no caso do gesso. E,

por último entre 0,3 e 1,7% no caso do calcário. Os métodos E e F são os que no geral apresentam menores erros entre a composição obtida por DRX e a composição real.

Tabela 5. 13: Análise estatística para os diferentes métodos de preparação

Métodos	Constituintes (%)								
	Média			Desvio Padrão			Coeficiente de variação		
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário
A	88,5 (57,3)	6,8	4,3	0,4 (0,3)	0,5	0,2	0,005 (0,6)	6,8	4,0
B	89,6 (57,4)	5,0	5,3	0,4 (0,8)	0,2	0,2	0,004 (1,4)	3,9	3,9
C	92,70 (58,7)	2,6	4,7	0,7 (0,8)	0,2	0,6	0,01 (1,4)	6,7	13,7
D	93,3 (58,6)	2,0	4,7	0,5 (0,4)	0,2	0,5	0,006 (0,8)	9,1	10,8
E	91,1 (57,7)	3,6	5,3	0,3 (0,6)	0,3	0,3	0,004 (1,1)	8,0	5,7
F	90,6 (57,1)	3,8	5,7	0,4 (0,4)	0,2	0,3	0,004 (0,6)	5,5	5,0

A amplitude associada aos valores de  $C_3S$ , é 1,6%, e a amplitude associada ao clínquer atinge quase o triplo deste valor, 4,8%. A amplitude associada ao calcário é de 1,4%, para a média. Este tipo de cimento caracteriza-se pela incorporação de calcário na sua constituição. A amplitude associada ao  $C_3S$  é de 0,5%, ao clínquer 0,4% e ao calcário 0,5%, para o desvio padrão.

No geral, os valores do coeficiente de variação estão abaixo do critério de aceitação, 10%. Exceto nos métodos C e D, para o caso do calcário, a principal incorporação deste cimento.

Em suma, tendo em conta a média de *rwp* para cada um dos métodos, o método A está fora da gama de valores considerados aceitáveis, com um valor de 9,1. No que diz respeito aos valores de *crystal size*, os métodos A e B estão fora da gama aceitável, para o método A o valor é 138,99 nm e para o método B 139,57 nm.

Sendo assim, os melhores métodos de preparação de amostras para este tipo de cimento são: **E** e **F**.

#### Análise DRX do CEM II/ A-L 42.5R

Na Tabela 5.14 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos por DRX com os resultados da composição real do cimento.

Tabela 5. 14: Comparação da constituição do cimento real e com a obtida por DRX

Constituintes (%)									
Balanços Mássicos			Balanças do Processo			DRX			
Clínquer	Gesso	Calcário	Clínquer	Gesso	Calcário	Métodos	Clínquer	Gesso	Calcário
81	4	15	79	4	14	A	82,3	4,9	12,8
						B	82,8	3,8	13,5
						C	84,4	2,4	13,1
						D	83,7	2,1	14,2
						E	81,2	2,8	16,0
						F	80,7	2,7	16,0

A composição do cimento obtida pelos balanços varia em 1 e 2%, respetivamente para o clínquer e para o calcário, da composição obtida pelas balanças do processo. Na análise por DRX, é possível verificar-se que em termos de teor em calcário é o método D o que apresenta o valor mais próximo ao real e o método F é o que apresenta valores mais próximos do real, em termos de clínquer.

Métodos	Constituintes (%)								
	Média			Desvio Padrão			Coeficiente de variação		
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário
A	82,3 (50,8)	4,9	12,8	0,3 (0,4)	0,2	0,2	0,004 (0,7)	4,2	1,8
B	82,8 (49,7)	3,8	13,5	0,3 (0,5)	0,2	0,2	0,003 (1,1)	5,4	1,6
C	84,4 (52,4)	2,4	13,1	0,6 (0,5)	0,1	0,6	0,01 (1,0)	4,8	4,2
D	83,7 (51,9)	2,1	14,2	0,8 (0,7)	0,2	0,8	0,01 (1,3)	8,3	5,6
E	81,2 (49,8)	2,8	16,0	0,4 (0,5)	0,3	0,4	0,004 (0,9)	10,4	2,7
F	80,7 (49,3)	2,7	16,0	0,5 (0,5)	0,1	0,4	0,006 (0,9)	5,1	2,7

Tabela 5. 15: Análise estatística para os diferentes métodos de preparação

Na média, a amplitude associada aos valores de  $C_3S$ , é 3,1%, ao clínquer é de 3,7%. e a associada ao calcário é de 3,2%. Este tipo de cimento caracteriza-se pela incorporação de calcário e de filler, no entanto, a percentagem deste último encontra-se associada à percentagem do primeiro, uma vez que não existe forma de explicitar este componente.

Os valores das amplitudes relativos ao desvio padrão para o  $C_3S$  é de 0,3%, para o clínquer de 0,5% e para o calcário 0,6%.

Os valores de coeficiente de variação estão todos dentro da gama de valores aceitáveis, exceto para o gesso no método E.



Em suma, tendo em conta a média de *rwp* para cada um dos métodos os valores obtidos estão todos dentro do que seria expectável, no entanto o mesmo não acontece com os valores de *crystal size* para os métodos A (136,0 nm), B (136,6 nm) e C (102,7 nm).

Os melhores métodos de preparação de amostras para este tipo de cimento são: **D e F**.

### Análise DRX do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Na Tabela 5.16 apresenta-se a comparação dos resultados obtidos por DRX com os resultados da composição real do cimento.

Tabela 5. 16: Comparação da constituição do cimento real e com a obtida por DRX

Constituintes (%)												
Balanços Mássicos				Balanços do Processo				DRX				
Clínquer	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer	Gesso	Calcário	Cinzas	Métodos	Clínquer	Gesso	Calcário	Cinzas
66	5	6	23	69	4	5	22	A	85,3	0,6	3,0	10,3
								B	83,6	0,6	3,9	11,3
								C	84,2	0,4	2,0	14,9
								D	78,6	0,5	3,0	20,5
								E	78,2	0,6	4,0	17,8
								F	76,3	0,6	3,9	20,0

Os erros entre a composição real do cimento CEM IV 32.5R obtidos pelos balanços mássicos e pelas balanças do processo variam entre 1 e 3% para cada um dos seus constituintes. Este é um tipo de cimento que pelas suas características e composição é de difícil análise por DRX. No entanto, pelos resultados obtidos é possível verificar que os métodos onde se obteve resultados mais próximos do real são o D e o F.

Tabela 5. 17: Análise estatística para os diferentes métodos de preparação

Métodos	Constituintes (%)											
	Média				Desvio Padrão				Coeficiente de variação			
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas
A	85,3 (52,8)	0,6	3,0	10,3	1,2 (0,8)	0,1	0,2	0,8	0,01 (1,9)	14,5	6,3	4,0
B	83,6 (51,1)	0,6	3,9	11,3	4,2 (4,2)	0,1	0,7	4,1	0,05 (8,3)	15,6	18,4	43,3
C	84,2 (48,8)	0,4	2,0	14,9	0,5 (0,4)	0,1	0,2	0,7	0,01 (0,8)	19,2	9,6	4,5
D	78,6 (44,3)	0,5	3,0	20,5	0,6 (0,8)	0,1	0,2	0,8	0,008 (1,9)	14,5	6,3	4,0
E	78,2 (44,7)	0,6	4,0	17,8	1,3 (1,2)	0,1	0,5	1,5	0,02 (2,8)	22,5	13,0	0,8
F	76,3 (44,4)	0,6	3,9	20,0	2,8 (2,6)	0,1	1,1	2,4	0,04 (5,9)	15,3	27,7	11,7

Começando a análise estatística pela média, a amplitude associada ao clínquer é de 9,2% e do C<sub>3</sub>S é de 8,4%. A amplitude associada às cinzas é de 10,2%. Este tipo de cimento caracteriza-se

pela incorporação de cinzas o que requer especial atenção. Os valores de amplitudes associados aos restantes constituintes são inferiores a 2,1%.

À semelhança do que foi realizado para a média também o desvio padrão apresentado é global. A amplitude associada ao C<sub>3</sub>S é de 3,9%, ao clínquer 3,7% e às cinzas 3,4%.

Os valores relativos ao coeficiente de variação estão acima do critério de aceitação, 10%.

Em suma, as variações e os resultados obtidos para cada um dos parâmetros são consequência da preparação das amostras e não da análise efetuada, embora esta última influencie, mas não com tanta expressão. Em todos os métodos, quer o valor de *rwp* quer o de *crystal size* encontram-se dentro das gamas definidas.

No caso específico deste tipo de cimento, a incorporação das cinzas dificulta bastante os resultados das análises efetuadas no DRX, uma vez que há uma certa dificuldade em estabilizá-las, pois as cinzas são materiais bastante voláteis.

Os melhores métodos de preparação de amostras para este tipo de cimento são: **A e D**.

## 5.2.4 Variação dos tempos de moagem na preparação de amostras

A preparação da amostra é um fator que influencia os resultados das análises por DRX, pelas conclusões retiradas no capítulo anterior. Foi possível concluir também, que para a maioria dos cimentos, os métodos C e D não estão entre os mais adequados. Por isso, fez-se variar o tempo de moagem para verificar se assim, estes seriam ou não bons métodos. Os resultados globais da análise DRX de cada um dos métodos para cada tipo de cimento encontram-se no anexo G.

### 5.2.4.1 Repetibilidade dos métodos

A Tabela 5.18 apresenta a análise DRX do CEM I 52.5R obtida para esta variação de tempo.

Tabela 5. 18: Análise estatística dos resultados obtidos pela DRX

Métodos	Constituintes (%)					
	Média		Desvio Padrão		Coeficiente de Variação	
	Clínquer (C3S)	Gesso	Clínquer (C3S)	Gesso	Clínquer (C3S)	Gesso
C	96,3(60,1)	2,8	0,2 (0,2)	0,1	0,002 (0,004)	0,04
D	95,7 (59,1)	2,7	0,3 (0,3)	0,1	0,003 (0,005)	0,05

Por observação dos valores obtidos é possível concluir que há variações nos valores do desvio padrão do C<sub>3</sub>S para o método D.

Apresentam-se agora representações gráficas dos valores obtidos para cada um dos tempos de moagem, de forma a visualizar-se melhor estas diferenças.

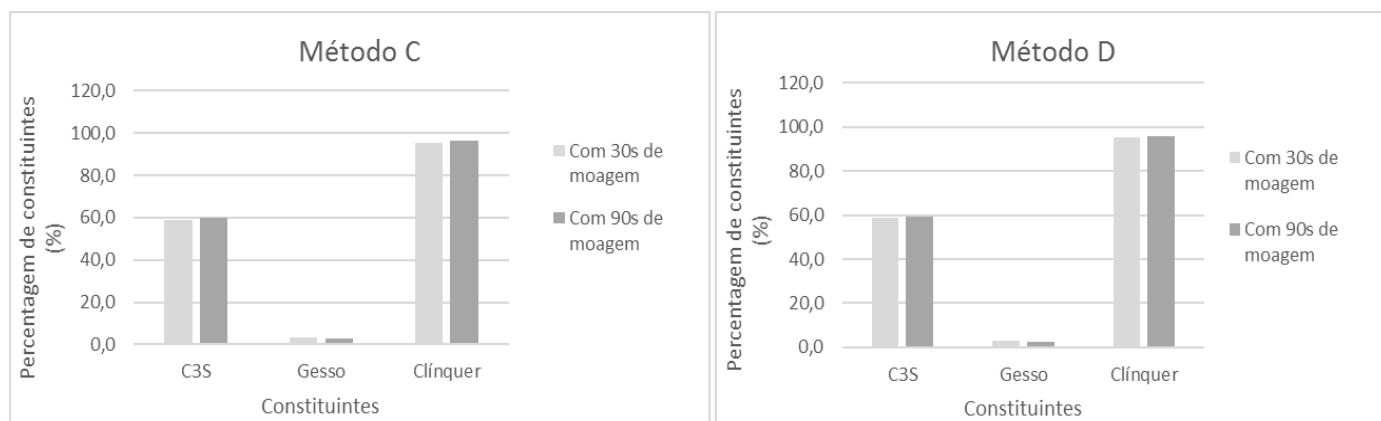


Figura 5. 4: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles

Por observação de ambos os gráficos pode verificar-se que em qualquer um dos tipos de preparação, os valores quer para um método quer para o outro não variam substancialmente, o que significa que neste caso em particular, é o tipo de moagem o que pode provocar mais alterações neste tipo de cimento e não o tempo que efetivamente se usa na moagem. No entanto, e em termos de método é o C que apresenta maiores erros, não excedendo os 1% entre moagens.

A Tabela 5.19 apresenta a análise DRX do CEM I 42.5R obtida para esta variação de tempo.

Tabela 5. 19: Análise estatística dos resultados obtidos pela DRX

Métodos	Constituintes (%)								
	Média			Desvio Padrão			Coeficiente de Variação		
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário
C	951 (60,3)	1,7	3,3	0,3 (0,4)	0,2	0,1	0,003 (0,01)	0,1	0,6
D	94,9 (60,4)	1,4	3,6	0,5 (0,4)	0,3	0,1	0,005 (0,01)	0,1	0,1

Em termos de constituintes é ao nível dos valores de calcário que se verifica maior discrepância uma vez que com uma moagem mais duradoura, aumenta a população de finos existentes e, portanto, aumenta a área superficial de análise.

Apresentam-se agora representações gráficas (Figura 5.5) dos valores obtidos para cada um dos tempos de moagem, de forma a visualizar-se melhor estas diferenças.

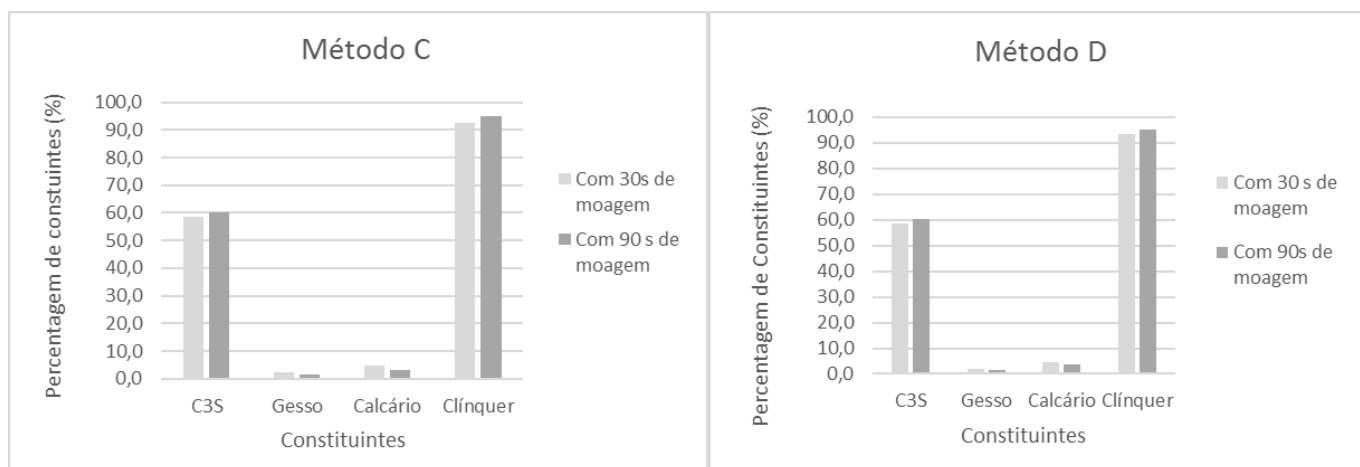


Figura 5. 5: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles

Por observação de ambos os gráficos pode verificar-se que é ao nível do calcário onde se detetam maiores diferenças entre moagens, com o aumento do tempo de moagem diminui a percentagem de calcário existente, uma vez que este é um material cristalino e ao ser moído durante mais tempo, alguns dos seus cristais partem-se não sendo possível serem detetados pelo raios-X, com um erro de cerca de 1% em ambos os métodos para este constituinte. Em termos de métodos, é o C que apresenta maiores erros em termos de tempos de moagem, quer para o calcário quer para o clínquer, erros esses que rodam 1% para o primeiro caso e cerca de 2.5% para o segundo.

A Tabela 5.20 apresenta a análise DRX do CEM II A-L 42.5R obtida para esta variação de tempo.

Tabela 5. 20: Análise estatística dos resultados obtidos pela DRX

Métodos	Constituintes (%)								
	Média			Desvio Padrão			Coeficiente de Variação		
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário
C	87,4 (54,3)	10,4	2,2	0,2 (0,5)	0,1	0,2	0,003 (0,01)	0,01	0,07
D	87,8 (54,6)	10,1	2,2	0,2 (0,3)	0,2	0,1	0,002 (0,01)	0,02	0,03

Em termos de constituintes é ao nível dos valores do gesso que se verifica maior discrepância em relação aos valores com uma moagem de 30s.

Apresentam-se agora representações gráficas dos valores obtidos (Figura 5.6) para cada um dos tempos de moagem, de forma a visualizar-se melhor estas diferenças.

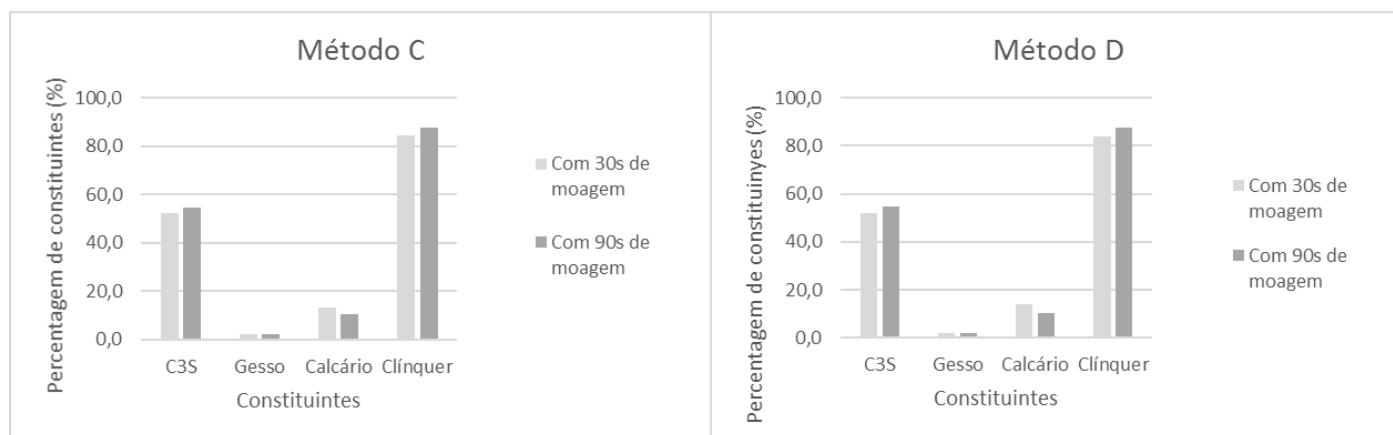


Figura 5. 6: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles

Por observação de ambos os gráficos pode verificar-se que é ao nível do calcário onde se detetam maiores diferenças entre moagens, com o aumento do tempo e moagem diminui a percentagem de calcário existente, uma vez que este é um material cristalino e ao ser moído durante mais tempo, alguns dos seus cristais partem-se não sendo possível serem detetados pelo raios-X, com um erro de cerca de 3% neste caso. Em termos de métodos, é o D que apresenta maiores erros em termos de tempos de moagem, quer para o calcário quer para o clínquer, erros esses que rodam os 4%.

A Tabela 5.20 apresenta a análise DRX do CEM IV/A(V) 32.5R-SR obtida para esta variação de tempo.

Tabela 5. 21: Análise estatística dos resultados obtidos pela DRX

Métodos	Constituintes (%)											
	Média				Desvio Padrão				Coeficiente de Variação			
	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer (C3S)	Gesso	Calcário	Cinzas
C	74,6 (40,4)	0,3	2,4	24,3	0,3 (0,2)	0,1	0,2	0,2	0,004 (0,01)	0,25	0,06	0,01
D	76,0 (41,5)	0,4	2,3	23,6	0,3 (0,3)	0,1	0,1	0,3	0,003 (0,01)	0,2	0,04	0,01

Em relação, a constituintes é nas cinzas onde se verifica diferenças mais significativas.

Apresentam-se agora representações gráficas dos valores obtidos, na Figura 5.7, para cada um dos tempos de moagem, de forma a visualizar-se melhor estas diferenças.

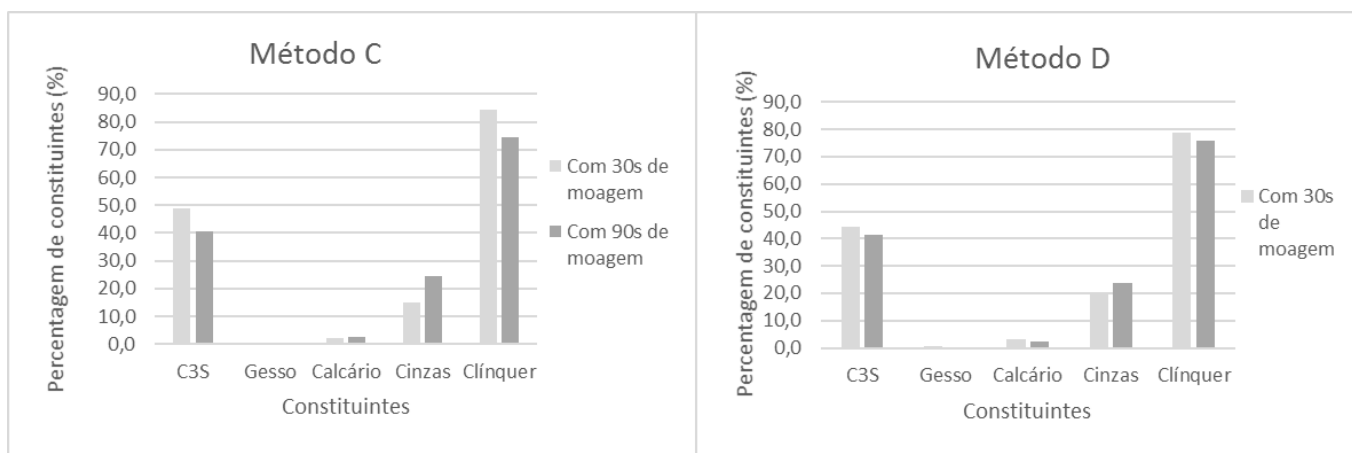


Figura 5. 7: Resultados da análise por DRX para o método C e D, fazendo variar os tempos de moagem em cada um deles

Por observação de ambos os gráficos pode verificar-se que é ao nível das cinzas onde se detetam maiores diferenças entre moagens, tendo-se obtido erros que para o método C chegam mesmo aos 9.5% e para o método D, 3%. Em termos de método é no método C onde as diferenças de valores entre moagens se tornam mais evidente.

### 5.2.5 Variação da granulometria com os tempos de moagem

De forma, a verificar as alterações que uma moagem mais longa pode provocar na granulometria, realizou-se o ensaio de determinação da distribuição granulométrica, utilizando um granulómetro - *Malvern*, de forma a aferir sobre a granulometria da amostra após cada uma das moagens. Teve-se em consideração o valor correspondente ao resíduo 32  $\mu\text{m}$  uma vez que este é relevante em qualquer cimento de alta resistência, este parâmetro permite obter resíduos mais altos e valores mais significativos de modo a contribuir para um melhor controlo.

### CEM I 52.5R

Inicialmente, analisou-se uma amostra cuja moagem é a moagem industrial, utilizada na produção diária deste tipo de cimento (Figura 5.8). Por observação do gráfico é possível

verificar-se que a distribuição do tamanho de partículas concentra-se em valores do intervalo de  $[10-100] \mu\text{m}$ , com resíduo  $32\mu\text{m}$  de 6.99%.

De seguida, analisou-se uma amostra cuja moagem durou 30s (Figura 5.9), que é o tempo utilizado diariamente na preparação de pastilhas. É possível verificar-se que esta moagem aumenta a população de finos existente na amostra, aumentando o intervalo de valores para o tamanho de partículas para  $[1-100] \mu\text{m}$ , com valor de resíduo  $32 \mu\text{m}$ , 3.71%.

Por fim, analisou-se uma amostra cuja moagem durou 90s (Figura 5.10), este aumento de tempo fez com que quase se verificasse um cenário oposto à moagem industrial, uma vez que neste caso distribuição de tamanho de partículas encontra-se deslocada para valores próximos de  $1\mu\text{m}$ , com valor de resíduo  $32\mu\text{m}$ , 11.55%.

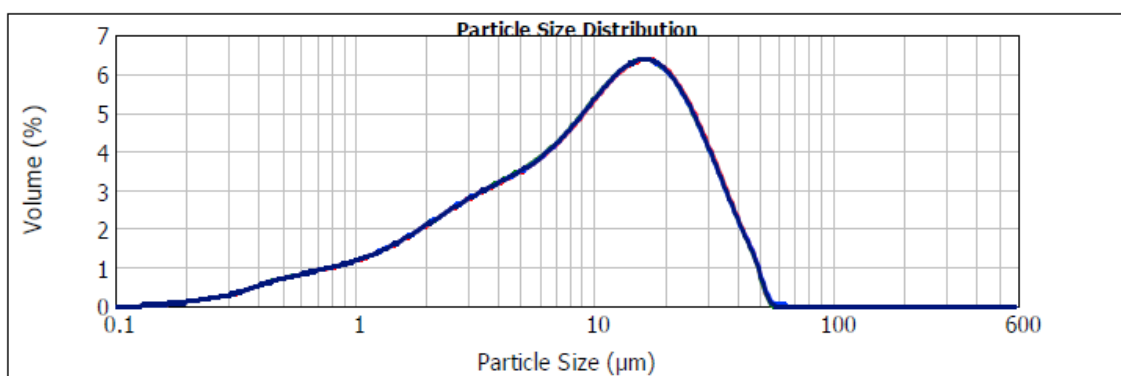


Figura 5. 8: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial

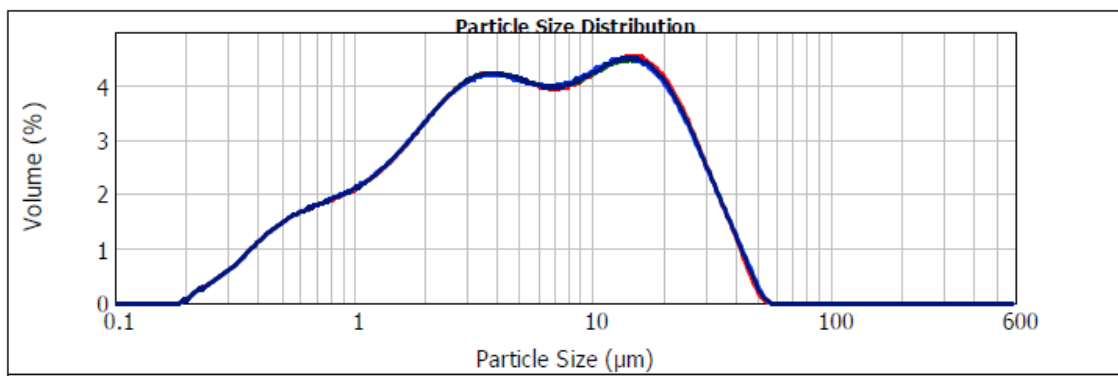


Figura 5. 9: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog

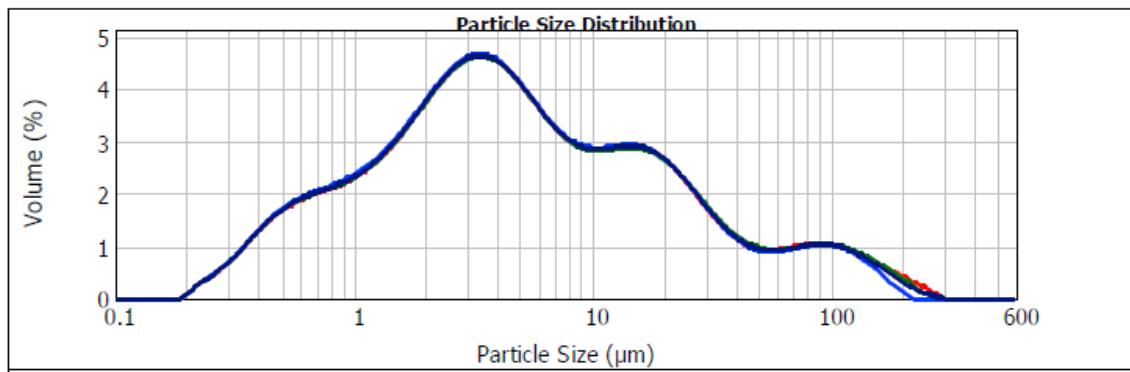


Figura 5. 10: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog

### CEM I 42.5R

Por observação do gráfico (Figura 5.11) é possível verificar-se que a distribuição do tamanho de partículas concentra-se em valores do intervalo de [10-100]  $\mu\text{m}$ , com resíduo 32 $\mu\text{m}$  de 26.64%.

De seguida, analisou-se uma amostra cuja moagem durou 30s (Figura 5.12). É possível, verificar-se que esta moagem aumenta a população de finos existente na amostra, aumentando o intervalo de valores para o tamanho de partículas para [1-100]  $\mu\text{m}$ , com valor de resíduo 32  $\mu\text{m}$ , 17.20%.

Por fim, analisou-se uma amostra cuja moagem durou 90s (Figura 5.13), este aumento de tempo fez com que quase se verificasse um cenário oposto à moagem de 30s, uma vez que a curva maior se encontra deslocada para valores mais próximo das partículas mais pequenas, 11.76%.

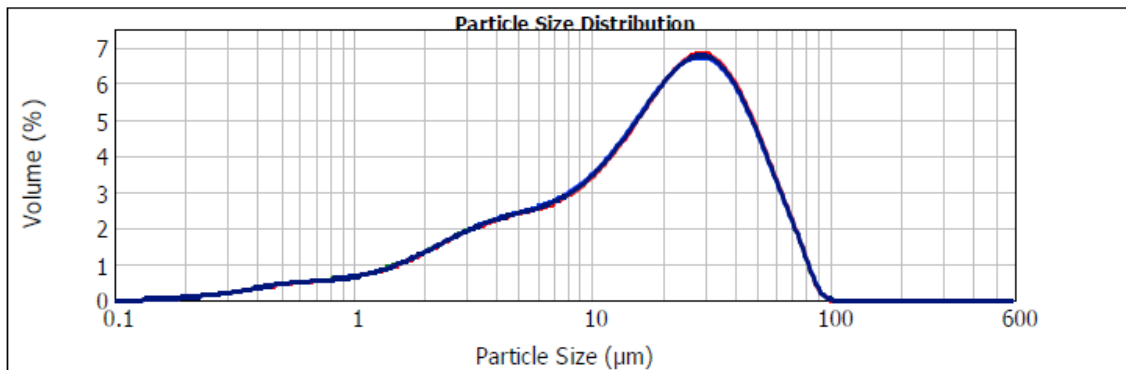


Figura 5. 11: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial

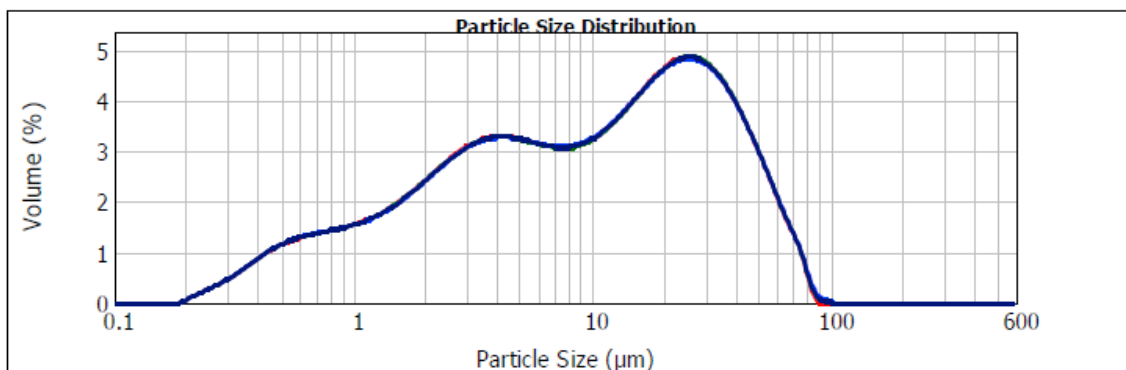




Figura 5. 12: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog

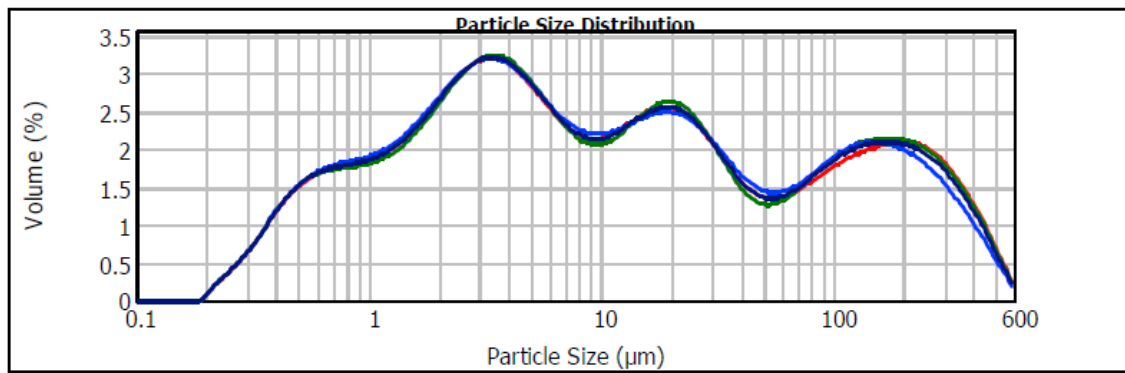


Figura 5. 13: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog

### CEM II A-L 42.5R

Da observação do gráfico apresentado na Figura 5.14 é possível verificar-se que a distribuição do tamanho de partículas concentra-se em valores do intervalo de [10-100]  $\mu\text{m}$ , com resíduo 32 $\mu\text{m}$  de 17.87%.

De seguida, analisou-se uma amostra cuja moagem durou 30s (Figura 5.15). É possível verificar-se que esta moagem aumenta a população de finos existente na amostra, aumentando o intervalo de valores para o tamanho de partículas para [1-100]  $\mu\text{m}$ , estando o tamanho de partículas uniformemente distribuído dentro desse mesmo intervalo, com valor de resíduo 32  $\mu\text{m}$ , 11.69%.

O aumento de tempo (90s) fez com que quase se verificasse um aumento do volume de partículas cujo tamanho se encontra próximo dos 600  $\mu\text{m}$ , com valor de resíduo 32 $\mu\text{m}$ , 30.58 %, apresentado na Figura 5.16.

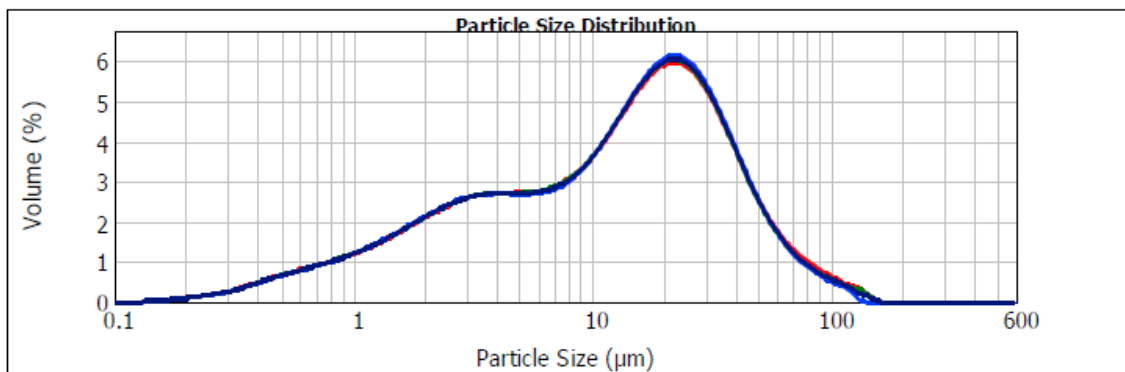


Figura 5. 14: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial

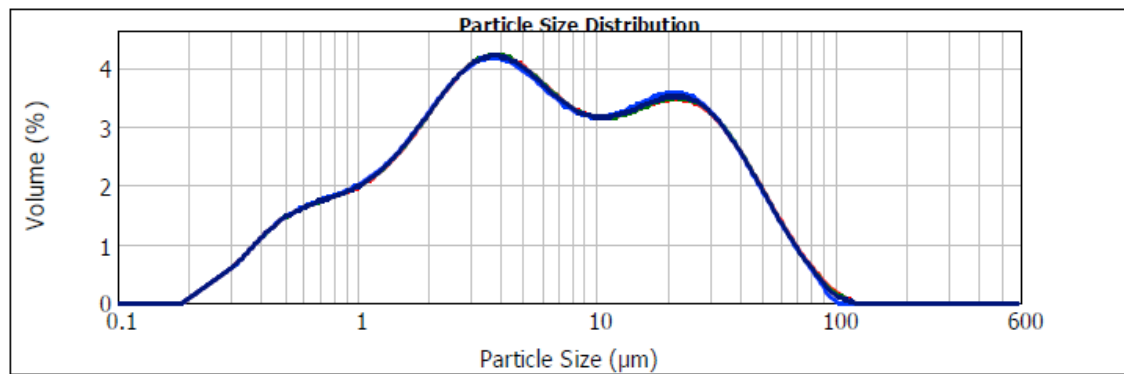


Figura 5. 15: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog

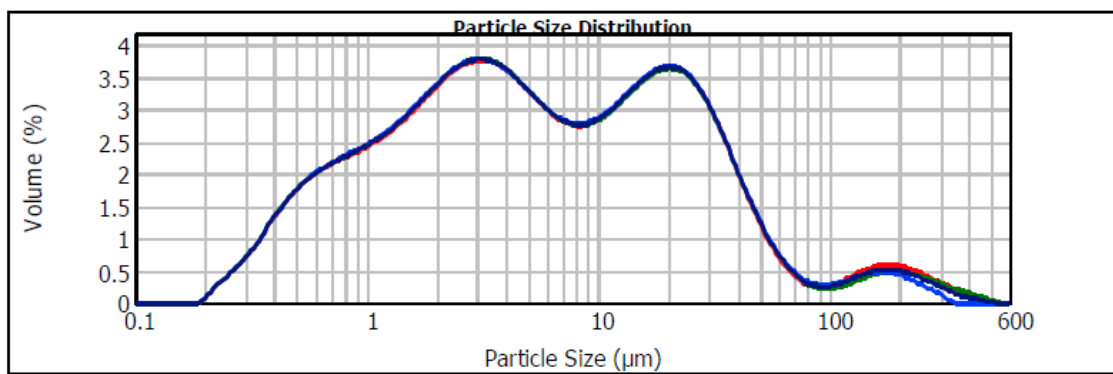


Figura 5. 16: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog

### CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Da observação da Figura 5.17 é possível verificar-se que a distribuição do tamanho de partículas concentra-se em valores do intervalo de [10-100]  $\mu\text{m}$ , com resíduo 32 $\mu\text{m}$  de 25.34 %.

A amostra laboratorial com moagem de 30s (Figura 5.18) aumenta a população de finos existente na amostra, assim como o intervalo de valores para o tamanho de partículas para [1-100]  $\mu\text{m}$ , com valor de resíduo 32  $\mu\text{m}$ , 13.78%.

Na moagem de 90s (Figura 5.19), é possível verificar-se que as linhas correspondentes a cada um dos constituintes da amostra não se encontram sobrepostas. Uma das possíveis causas é que as partículas de cinza têm tendência a aglomerar-se e a análise granulométrica que é feita em triplicado pode não ter o mesmo ponto de origem. O valor de resíduo 32  $\mu\text{m}$ , toma agora um valor de 7.66%.

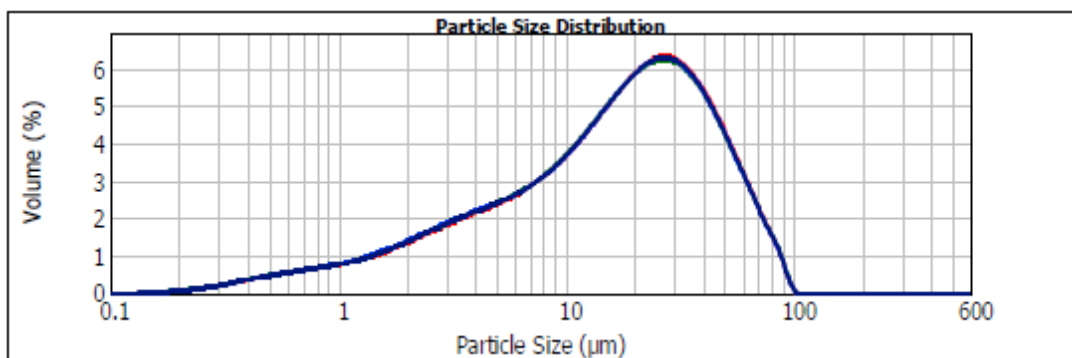


Figura 5. 17: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem industrial

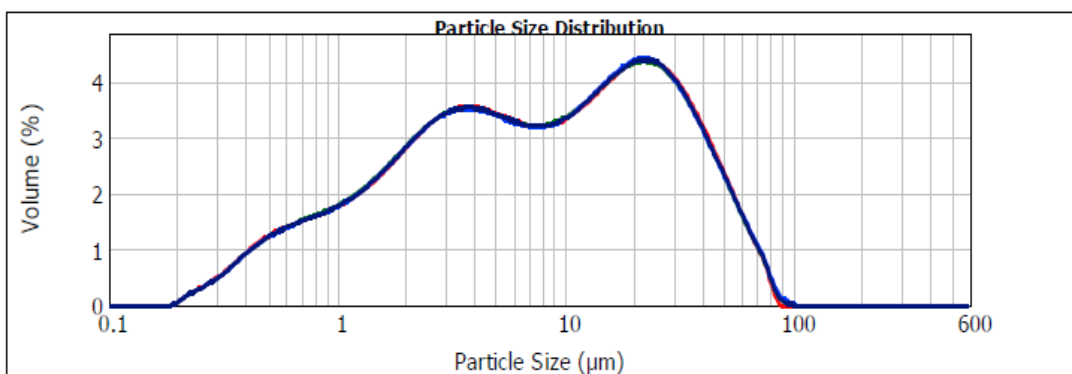


Figura 5. 18: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 30s no Herzog

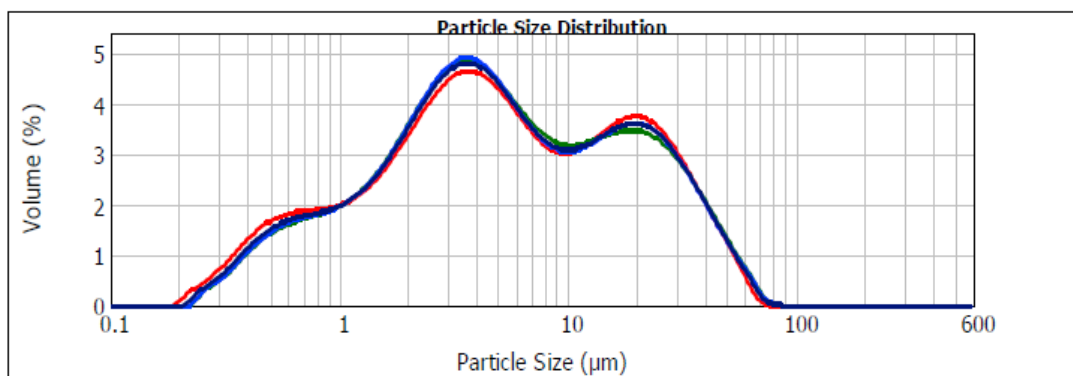


Figura 5. 19: Resultados da análise da granulometria da amostra com moagem de 90s no Herzog

## 5.2.6 Análise dos Constituintes do cimento segundo a norma DNP CEN/TR 196-4:2011

Neste capítulo realiza-se uma comparação entre os valores obtidos pelo método que atualmente se utiliza para a quantificação dos constituintes do cimento descrito pela DNP CEN/TR 196-

4:2011, o método de análise pela difração de raios-X, para cada um dos métodos testados e por fim com os valores reais da constituição de cada um dos cimentos.

Para isso procede-se ao levantamento dos dados respectivos a quatro tipos de cimentos fabricados na Secil e dos valores obtidos na realização do ensaio realizado de acordo com a norma e compara-se com os valores obtidos pela análise de DRX.

Os cálculos efetuados para a quantificação dos componentes do cimento são realizados de acordo com expressões definidas pela na norma e que se encontram no Anexo H.

### CEM I 52.5R

Pela Tabela 5.22 verifica-se que as amostras do CEM I 52.5R cumprem a norma, uma vez que se encontram dentro do intervalo definido pela mesma.

Tabela 5. 22: Comparação do método descrito pela DNP CEN/ TR 196-4 2011 com o

CEM I 52,5R					
Métodos	% de Calcário		% Clínquer		
	Constituintes D	DRX	Constituintes D	DRX	Balanças Processo
A	1,5	0,8	97,1	92,9	94,0
B	1,5	4,2	97,1	89,4	94,0
C	1,5	1,0	97,1	95,5	94,0
D	1,5	1,7	97,1	95,3	94,0
E	1,5	1,6	97,1	94,6	94,0
F	1,5	1,1	97,1	95,1	94,0

método DRX

Os valores apresentados na tabela são uma comparação dos valores obtidos nas análises por DRX às três pastilhas, com os valores que se obteve pelo DNP CEN/TR 196-4 2011 e com a composição real obtida pelas balanças do processo (no caso do clínquer). Em relação, aos erros verificados é possível concluir-se que é no clínquer onde se observam maiores discrepâncias, obtendo-se um erro na ordem dos quase 8%, quando se compara o valor obtido pelo método dos constituintes e o obtido pela análise DRX. Quando se procede à comparação com o real, é o método dos constituintes aquele que apresenta maiores diferenças, 3.13%, uma vez que pela análise por DRX é possível obter-se uma composição mais próxima do real em certos métodos, E e F.

### CEM I 42.5R

Pela Tabela 5.23 verifica-se que as amostras do CEM I 42.5R cumprem a norma, uma vez que se encontram dentro do intervalo definido pela mesma.

Tabela 5. 23: Comparação do método descrito pela DNP CEN/ TR 196-4 2011 com o método DRX

CEM I 42,5R						
Métodos	% de Calcário			% Clínquer		
	Constituintes D	DRX	Balanças Processo	Constituintes D	DRX	Balanças Processo
A	4,3	4,3	4,0	94,7	88,5	91,0
B	4,3	5,3	4,0	94,7	89,6	91,0
C	4,3	4,7	4,0	94,7	92,7	91,0
D	4,3	4,7	4,0	94,7	93,3	91,0
E	4,3	5,3	4,0	94,7	91,1	91,0
F	4,3	5,7	4,0	94,7	90,6	91,0

Os valores apresentados na tabela são uma comparação dos valores obtidos nas análises por DRX às três pastilhas, com os valores que se obteve pelo DNP CEN/TR 196-4 2011. Em relação, aos erros verificados são os métodos A e B, em relação ao clínquer que apresentam valores de erros elevados, não se repetiu a análise uma vez que se associou esta causa à preparação da amostra, uma vez que neste método o cimento não é afinado em termos de granulometria. No calcário, a composição obtida quer pelo método dos constituintes quer pela análise de DRX não apresentam grandes variações com a composição real, exceto no método B, E e F. No entanto, no clínquer as variações são bem mais significativas, sendo o método de análise por DRX o que apresenta melhores valores, quando comparados com a realidade.

### CEM II/A-L 42.5R

Pela Tabela 5.24 verifica-se que as amostras do CEM II A-L 42.5R cumprem a norma, uma vez que se encontram dentro do intervalo definido pela mesma.

Tabela 5. 24: Comparação do método descrito pela DNP CEN/ TR 196-4 2011 com o método DRX

CEM II/ A-L 42,5						
Métodos	% de Calcário			% Clínquer		
	Constituintes D	DRX	Balanças Processo	Constituintes D	DRX	Balanças Processo
A	12,6	12,8	17,0	85,4	82,3	79,0
B	12,6	13,5	17,0	85,4	82,8	79,0
C	12,6	13,1	17,0	85,4	84,4	79,0
D	12,6	14,2	17,0	85,4	83,7	79,0
E	12,6	16,0	17,0	85,4	81,1	79,0
F	12,6	16,6	17,0	85,4	80,7	79,0

Os valores apresentados na tabela são uma comparação dos valores obtidos nas análises por DRX às três pastilhas, com os valores que se obteve pelo DNP CEN/TR 196-4 2011. Em relação aos erros verificados são os métodos E e F que mostram valores de erros, quer para calcário quer para clínquer mais elevados. Quando comparado com a composição real, é o método de análise por DRX que apresenta melhores valores, em particular no método F.

### **CEM IV/A(V) 32.5R-SR**

Pela Tabela 5.25 verifica-se que as amostras do CEM IV/A(V) 32.2R-SR cumprem a norma, uma vez que se encontram dentro do intervalo definido pela mesma.

Tabela 5. 25: Comparação do método descrito pela DNP CEN/ TR 196-4 2011 com o

CEM IV/A(V) 32.5R-SR									
Métodos	% de Calcário			% Clínquer			% Cinzas		
	Constituintes D	DRX	Balanças Processo	Constituintes D	DRX	Balanças Processo	Constituintes D	DRX	Balanças Processo
A	5,0	3,0	5,0	73,0	85,3	69,0	22,0	10,3	22,0
B	5,0	3,9	5,0	73,0	83,6	69,0	22,0	11,3	22,0
C	5,0	1,9	5,0	73,0	84,2	69,0	22,0	14,9	22,0
D	5,0	3,0	5,0	73,0	78,6	69,0	22,0	20,5	22,0
E	5,0	4,0	5,0	73,0	78,2	69,0	22,0	17,8	22,0
F	5,0	3,9	5,0	73,0	76,2	69,0	22,0	20,0	22,0

método DRX

Os valores apresentados na tabela são uma comparação dos valores obtidos nas análises por DRX às três pastilhas, com os valores que se obteve pelo DNP CEN/TR 196-4 2011. Em relação aos erros verificados é possível concluir-se que é no clínquer e nas cinzas onde se observam maiores discrepâncias, obtendo-se um erro na ordem dos quase 12% para o clínquer e 11.67% para as cinzas, a causa deste valor pode estar na preparação da amostra. Ao contrário do que aconteceu nos outros cimentos, no CEM IV/A(V) 32.5R-SR, o método dos constituintes mostra ser um método mais adequado.

## **5.3 Resumo da Discussão de Resultados**

A análise de DRX realizada aos cimentos permite concluir que o método de preparação das amostras é um fator que influencia consideravelmente os resultados da constituição mineralógica dos cimentos. Uma vez que com as preparações realizadas, há destruição de

cristais que, por conseguinte, afetará as análises DRX. Comparando com valores de desvios do fabricante para uma amostra de clínquer, os valores dos desvios obtidos experimentalmente para a alite têm erros associados bastante altos comparando com o valor obtido pelo fabricante (desvio padrão obtido=0.20). Uma das razões possíveis para estes desvios pode ser a orientação dos cristais na análise de DRX, no caso de Outão, as amostras não têm o “*spinner*” de amostras ativadas devido à dimensão dos anéis escolhidos, uma vez que no controlo de processo os ensaios realizados são feitos de maneira automática para minimizar o desvio padrão.

A análise realizada à granulometria permitiu concluir que mais tempo de moagem não apresenta resultados melhores em comparação com a moagem considerada normal e aplicada no laboratório diariamente, 30s. Mais tempo de moagem provoca um aumento da população de finos, cristais mais pequenos e, por conseguinte, uma análise por difração menos confiável.

Assim sendo o melhor método de preparação para cada tipo de cimento é:

- CEM I 52.5R: método E
- CEM I 42.5R: método E
- CEM II A-L/ 42.5R: método F
- CEM IV/A(V) 32.5R-SR: método D, com 30s de moagem.

A escolha de métodos para o CEM I 52.5R e CEM IV/A(V) 32.5R-SR teve como critério o facto de este método em termos de segurança do equipamento não ser o melhor, uma vez que mesmo com a prensagem havia perda de amostra dentro equipamento, assim como apresentam falta de homogeneidade. A escolha do método para o CEM I 42.5R teve como critério o erro relativo associado a cada um dos dois melhores métodos, apresentando o método E um erro relativo mais baixo para a principal incorporação deste cimento, quando comparado com a percentagem real desta incorporação.

## 6. Conclusões e Proposta de trabalhos futuros

---

O modo como se prepara uma amostra para analisar em DRX é um fator que afeta os resultados obtidos. Para comprovar que isto é de facto uma realidade testaram-se algumas formas de preparação da mistura com composição conhecida. Concluindo-se que a melhor forma de a preparar seria moer e prensar a amostra, no ROBOLAB como se tratasse de um clínquer, com erros de 2.8% para o clínquer e a coincidir perfeitamente no gesso com o valor real.

A partir dos métodos de preparação testados para a mistura de composição conhecida foram criados seis modos de preparação de amostras para serem testados em cimentos de produção. A recolha foi feita através de campanhas de recolha quer dos seus constituintes, quer do cimento produzido. Sendo a composição do cimento determinada a partir de balanços mássicos que posteriormente foram comparados com os valores registados nas balanças industriais, tendo-se obtido erros inferiores a 4%.

De forma a validar o equipamento DRX, foi analisado cada um dos cimentos obtidos preparados pelos seis métodos aferidos, da mesma forma três vezes e analisados dez vezes consecutivas no equipamento. Tendo-se ainda concluído que para cada um dos cimentos há um método de preparação que melhor se ajusta às suas características e aos seus constituintes. O melhor método para o CEM I 52.5R é o método E. O melhor método para CEM I 42.5R é o E. O melhor método para o CEM II A-L/ 42.5R é o método F e por fim o melhor método para o CEM IV/A(V) 32.5R-SR é o D.

Em relação ao tempo de moagem no Herzog, prepararam-se amostras de cimentos, com os métodos onde o moinho estava presente e analisou-se, assim como se verificou a sua granulometria e homogeneização. Este tempo melhora os valores das amplitudes obtidas, no entanto esta melhora não é prova de que este tempo (90s) é melhor. Em termos de granulometria é certo que mais tempo de moagem, aumenta a população de finos na amostra e consequentemente melhora a qualidade da prensagem do material, no entanto em termos de análise não é vantajoso.

Do estudo comparativo entre o método atual usado para a quantificação dos constituintes do cimento, DNP CEN/TR 196-4 2011, o método de análise por DRX e a composição real de cada um dos tipos de cimentos é possível concluir-se que o LQLO pode incluir este método para a determinação dos constituintes, utilizando para cada tipo de cimento o método de preparação que melhor se ajusta.



No geral, em todos os tipos de cimentos os menores erros em relação à composição real verificaram-se quando se analisava a amostra por DRX. No entanto, para o CEM IV/A(V) 32.5R-SR o mesmo não se verificou, tendo sido o método de determinação dos constituintes normalizado, o método que apresentava menores erros em relação à realidade.

Para trabalhos futuros propõe-se o estudo da caracterização de cimentos de calcário, como sendo o CEM II/ B-L 32.5 e o CEM II/B-L 42.5, cuja produção durante o período de realização da dissertação foi noturno e não houve oportunidade da recolha destes tipos de cimento.

De forma a garantir a fiabilidade dos resultados propõe-se a criação de padrões de cimentos para análise em DRX, fazendo-se análises repetitivas de amostras de cimentos recolhidos em diferentes dias, criando-se intervalos de erros para os principais constituintes. Assim como um ajuste dos padrões difratométricos, para padrões que se assemelhem mais aos materiais utilizados na produção de cimentos.

## Bibliografia

---

- [1] J. C. Kullberg, P. Terrinha, J. Pais, R. P. Reis & P. Legoinha (2006) – *Arrábida e Sintra: dois exemplos de tectónica pós-rifting da Bacia*
- [2] Lusitaniana. In *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg, Eds.). Univ. Évora, pp. 369-396
- [3] Secil, Pdf *Factos Históricos*
- [4] SECIL-Companhia Geral de Cal e Cimentos, S.A. Relatório do Conselho de Administração 2014.
- [5] *Manual de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança, Cap II-Apresentação da Empresa*, ed. 4. GQAE. SECIL, Portugal, 2013.
- [6] I.P.d. *Qualidade, Cimento Parte I: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes.*, Norma Europeia 197-1, Novembro 2012, CEN, 2012. pp. 1-39
- [7] J.A.M. Reis, Engenharia Química, Biotecnologia e Sociedade, *Módulo 18: As Principais Industrias Químicas Inorgânicas.*, IST, 2006.
- [8] Secil, Pdf *Processo de Fabrico de cimento.*
- [9] Secil, Companhia de Cimentos: Processo Produtivo. Disponível em: [http://www.secil.pt/default.asp?pag=proc\\_fabrico](http://www.secil.pt/default.asp?pag=proc_fabrico) [Consultado em em 19-03-2016]
- [10] A.Gomes, and A.P.F. Pinto, *Cimento Portland e Adições*, 2013, pp. 4-7
- [11] J.S. Coutinho, Ciências dos Materiais, FEUP, 2002
- [12] Secil, Companhia de Cimentos: Catálogo. Disponível em: <http://www.secil.pt/default.asp?pag=catalog> [Consultado em: 22-03-2016]
- [13] M.O.B. Reis, *Análise por Difração de raios-X. Aplicações no domínio dos materiais de construção.*, LNEC, Lisboa, 1986.
- [14] *Clínquer de Cimento Portland*, Universidade do Estado de Santa Catarina. Disponível em: [http://www.tede.udesc.br/tde\\_arquivos/11/TDE-2008-06-23T164421Z-478/Publico/CAPITULO%20%20%20.pdf](http://www.tede.udesc.br/tde_arquivos/11/TDE-2008-06-23T164421Z-478/Publico/CAPITULO%20%20%20.pdf) [Consultado em: 18-03-2016]
- [15] V. Maringolo, *Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento*, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências 2001, pp. 73-82.
- [16] J.A.S. Tenório, S.S.R. Pereira, A.V. Ferreira, and D.C.R. Espinosa, *Decomposição da fase majoritária do cimento Portland-Parte: Alita Pura*. In: M. Materiais, (Ed), scielo, Metalurgia & Materiais 2003.
- [17] STANĚK, Theodor and Petr SULOVSKEÝ, *The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement*, Cement and Concrete Research, Pergamon Press, 2002.
- [18] S.N. GHOSH, *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing*, Tech Books Internacional. 2002
- [19] Artigo da Sociedade Portuguesa de Química, *Cinzas Volantes: Aplicações em Cimentos e Betões*, 1995.

Disponível em: <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/580/article/3000681/pdf> [Consultado em: 18-03-2016]

[20] L. Amanda, Caraterização Mineralógica por Difração de Raios-X e Determinação de Terras raras por ICP-MS de Rochas, Universidade de Minas Gerais Escola de Engenharia 2013, pp. 27-32

[21] *Os compostos de Clínquer Portland: sua caraterização por Difração por Raios-X*, Universidade de São Paulo Instituto de Geociências.

[22] Libero, Capitolo 6. II diffrattometro D5005. Disponível em:

<http://digilander.libero.it/elan1972/cap6/D5005.htm> [Consultado em 26-03-2016]

[23] Bruker, (2010), *Building Material Charaterization by X-ray Melthods*. Disponível em: [www.bruker.com](http://www.bruker.com). [Consultado em 10-04-2016]

[24] A.d.L.A.d.P. RELACRE, Guia Relacre 13: Validação de métodos internos de ensaio em análise química, 2000

[25] J. M. COULSON & J. F. RICHARDSON, CHEMICAL ENGINEERING, VOLUME 2, *Particle Technology and Separation Processes*, Fifth Edition, Butterworth Heinemann, 2002

[26] L.V.M Siqueira, *Materiais de Construção I: Laboratório de Materiais de construção I-1ª Cimento*, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2008

[27] M.O. Braga, *Serviço de materiais de construção, Diffractometria Quantitativa de Raios X aplicada aos cimentos Portland nacionais*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil

[28] J.C.B.M Giuseppe Manuppella, Maria Luísa Romão, Calcários Portugueses e sua utilização industrial, Out/Dez, Geólogos da Direção-Geral de Geologia e Minas, 1981, pp.271-283.

[29] J.I. Bhatti, F.MacGregor Miler, S.H. Kosmatka, *Inovations in Portland Cement Manufacturing*, PCA- Portland Cement Association

## **Anexos**

---

## Anexo A.

Tabela A.1: 27 produtos derivados do cimento comum

Main types	Notation of the 27 products (types of common cement)		Composition (percentage by mass <sup>a</sup> )											Minor additional constituents
			Main constituents											
			Clinker	Blast-furnace slag	Silica fume	Pozzolana		Fly ash		Burnt shale	Limestone			
			K	S	D <sup>b</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Portland cement	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Portland-slag cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Portland-pozzolana cement	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Portland-fly ash cement	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Portland-burnt shale cement	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Portland-limestone cement	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Portland-composite cement <sup>c</sup>	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5
CEM III	Blastfurnace cement	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Pozzolanic cement <sup>c</sup>	CEM IV/A	65-89	—	11-35					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	36-55					—	—	—	0-5	
CEM V	Composite cement <sup>c</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	—	18-30			—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	31-50			—	—	—	—	0-5	

a The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.

b The proportion of silica fume is limited to 10 %.

c In Portland-composite cements CEM II/A-M and CEM II/B-M, in pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B and in composite cements CEM V/A and CEM V/B the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for example see clause 8).

## **Anexo B. Explicação detalhada dos métodos de preparação de amostras**

### **Método A:** *Sem preparação, apenas prensado na prensa manual*

Neste método o procedimento realizado passa por apenas prensar a amostra de cimento tal e qual ela vem dos moinhos, ou seja, não passa por uma moagem para afinar a granulometria, neste caso utiliza-se a prensa manual.

### **Método B:** *Sem preparação, apenas prensado na prensa do ROBOLAB*

Neste método o procedimento realizado passa por apenas prensar a amostra de cimento tal e qual ela vem dos moinhos, ou seja, não passa por uma moagem para afinar a granulometria, neste caso utiliza-se a prensa do ROBOLAB.

### **Método C:** *Moído no Moinho Herzog e prensado na prensa manual*

Neste método o procedimento realizado passa por moer a amostra de cimento durante 30 segundos sendo de seguida prensada na prensa manual.

### **Método D:** *Moído no Moinho Herzog e prensado na prensa do ROBOLAB*

Neste método o procedimento realizado passa por moer a amostra de cimento durante 30 segundos, sendo de seguida prensada na prensa do ROBOLAB.

### **Método E:** *Moído no moinho ROBOLAB como cimento e prensado como cimento no ROBOLAB*

Neste método o procedimento realizado passa por moer a amostra de cimento no moinho do Robolab como cimento durante o tempo que está predefinido no equipamento, sendo de seguida prensada na prensa do ROBOLAB como cimento.

### **Método F:** *Moído no moinho ROBOLAB como clínquer e prensado como cimento no ROBOLAB*

Neste método o procedimento realizado passa por moer a amostra de cimento no moinho do ROBOLAB como clínquer durante o tempo que está predefinido no equipamento, sendo de seguida prensada na prensa do ROBOLAB como cimento.

## Anexo C.

Figura C.1. Ficha técnica do padrão CS200 502-413

**LECO®** **Calibration Sample Certificate of Traceability**

LECO Calibration Samples are traceable to national and or international standard reference materials whenever possible. When these reference materials do not exist or are inadequate for calibration purposes, other reference materials or gas dosing methods are used. The accuracy of the LECO Calibration Sample is greatly influenced by the accuracy of the primary standard(s) used.

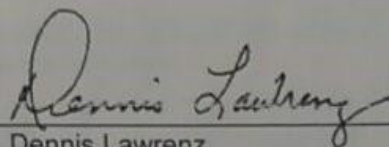
The average result reported is determined from a minimum of three sets of data acquired over different days by different technicians on a variety of LECO instruments.

**Part No:** 502-413  
**Lot No:** 1000  
**Description:** Cast Iron  
**Standards:** NIST SRM 338, White cast iron @ 3.33% Carbon  
NIST SRM 334, Gray cast iron @ 0.043% Sulfur

**Method:** Carbon, Sulfur: High temperature combustion – IR detection

	% Carbon	% Sulfur
<b>Average</b>	<b>2.48</b>	<b>0.069</b>
<b>2s</b>	<b>0.02</b>	<b>0.003</b>
<b>n</b>	<b>40</b>	<b>40</b>

**Date:** June 14, 2002

  
Prepared By: Dennis Lawrenz  
Technical Services Laboratory Director

- Additional information about this calibration sample is available upon request.
- No warranties of description, merchantability, or fitness for a particular purpose or any other express or implied warranties arise out of LECO's sale of this product. Remedies for any claimed defect in this product will be limited to replacement of the product or refund of the purchase price. In no event shall LECO be liable for incidental or consequential damages.

**LECO Corporation** • Technical Services Laboratory • 3000 Lakeview Avenue • St. Joseph, MI 49085-2396 U.S.A.  
Phone: 616-985-5496 • Fax: 616-982-8977 • info@leco.com • www.leco.com • LECO is a registered trademark of LECO Corporation.

Figura C.2. Ficha técnica do padrão CS200 Eltra

**ELTRA**  
ELEMENTAL ANALYZERS

## *CERTIFICATE OF ANALYSIS*

Calibration Standard: Cement  
**92811-3020 Lot: 20130626A**

The analytical value for sulfur trioxide were derived by a number of data sets (n = 30) by combustion and IR detection analysis instrumentation meeting ASTM C 114-00.

This calibration standard is traced to ECISS EURONORM – CRM 489-1 LOT NO 2739.

CERTIFIED VALUE		
ELEMENT	MEAN VALUE	STANDARD DEVIATION
<b>SULFUR SO<sub>3</sub> wt % db</b>	<b>2.61</b>	<b>0.04</b>

wt % db : weight percent on dry basis

The statistical analysis of the results, the overall direction and coordination of the analytical measurement were supervised by Dr. Andreas Theisen at ELTRA GmbH, Germany.

Remedies for any claimer defect in this product will be limited to product replacement or refund of the purchase price. In no event shall ELTRA GmbH be liable for incidental consequential damages.

**EXPIRATION DATE**  
**This certificate is valid for two years from the date of analysis.**

Certified, Juni 2013

*Theise*



## Anexo D.

Tabela D.1. Análise Pro-trace Clínquer

Composto	Valor	Unidade
F	0.05	Kcps
Na <sub>2</sub> O	-1.13	Kcps
MgO	57.12	Kcs
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	%
SiO <sub>2</sub>	155.2	%
P	1.54	Kcps
S	15.80	Kcps
Cl	1.43	Kcps
K <sub>2</sub> O	50.47	Kcps
CaO	130.4	%
Sc	74.0	Ppm
TiO <sub>2</sub>	0.33	%
V	101.5	Ppm
Cr	107.0	Ppm
Mn	418.6	Ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	%
Co	31.6	ppm
Ni	-2.0	Ppm
Cu	130.9	Ppm
Zn	514.7	Ppm
Ga	5.9	ppm
Ge	-0.2	Ppm
As	4.1	Ppm
Se	-0.4	Ppm
Br	2.0	Ppm
Rb	33.5	Ppm
Sr	326.2	Ppm

Y	17.2	Ppm
Zr	112.5	Ppm
Nb	3.8	Ppm
Mo	24.7	Ppm
Ag	-1.9	Ppm
Cd	-3.5	Ppm
Sn	6.8	Ppm
Sb	3.9	Ppm
Te	-10.0	Ppm
I	-2.8	Ppm
Cs	-3.0	Ppm
Ba	122.3	Ppm
La	32.5	Ppm
Ce	56.8	Ppm
Nd	23.8	Ppm
Sm	7.0	Ppm
Yb	16.5	Ppm
Hf	-1.2	Ppm
Ta	1.5	Ppm
W	4.9	Ppm
Pt	0.0	kcps
Au	0.0	Kcps
Hg	0.0	Kcps
Tl	-3.9	Ppm
Pb	27.6	Ppm
Bi	-2.0	Ppm
Th	1.5	Ppm
U	-0.6	Ppm

Tabela D.2 Análise IQ<sup>+</sup> do clínquer

<b>Analito</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Concentração (%)</b>
Na	Na <sub>2</sub> O	0.208
Mg	MgO	1.950
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.528
Si	SiO <sub>2</sub>	24.849
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.034
S	SO <sub>3</sub>	1.928
Cl	Cl	0.032
K	K <sub>2</sub> O	0.637
Ca	CaO	60.213
Ti	TiO <sub>2</sub>	0.336
Cr	Cr	0.023
Mn	MnO	0.07
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.044
Cu	Cu	0.022
Zn	Zn	0.055
As	As	0.001
Rb	Rb	0.004
Sr	Sr	0.033
Y	Y	0.001
Zr	Zr	0.015
Ba	Ba	0.019
<C>	CO <sub>2</sub>	1.020

Tabela D.3. Análise Pro-trace Gesso

Composto	Valor	Unidade
Sc	30.9	Ppm
V	15.6	Ppm
Cr	12.7	Ppm
Mn	156.5	ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	%
Co	5.8	Ppm
Ni	-24.9	Ppm
Cu	-29.0	Ppm
Zn	25.6	Ppm
Ga	3.3	Ppm
Ge	-0.5	Ppm
As	0.3	Ppm
Se	-0.3	Ppm
Br	2.1	Ppm
Rb	12.8	Ppm
Sr	653.8	Ppm
Y	3.9	Ppm
Zr	50.0	Ppm
Nb	0.8	Ppm
Mo	1.4	Ppm
Ag	-1.1	Ppm
Cd	0.0	Ppm
Sn	-2.5	Ppm
Sb	-1.1	Ppm
Te	-4.2	Ppm
I	-0.7	Ppm
Cs	2.4	Ppm

Ba	88.4	Ppm
La	13.1	Ppm
Ce	10.1	ppm
Nd	4.3	Ppm
Sm	-0.7	Ppm
Yb	4.9	Ppm
Hf	3.0	Ppm
Ta	2.2	Ppm
W	3.3	Ppm
Hg	0.0	Kcps
Tl	-0.7	Ppm
Pb	3.5	Ppm
Bi	-1.8	Ppm
Th	3.2	Ppm
U	-0.8	ppm

Tabela D.4 Análise IQ<sup>+</sup> Gesso

<b>Analito</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Concentração (%)</b>
F	F	0.250
Na	Na <sub>2</sub> O	0.061
Mg	MgO	4.916
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.033
Si	SiO <sub>2</sub>	7.719
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.025
S	SO <sub>3</sub>	35.333
Cl	Cl	0.004
K	K <sub>2</sub> O	0.403
Ca	CaO	26.024
Ti	TiO <sub>2</sub>	0.100
Mn	MnO	0.019
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.697
Rb	Rb	0.002
Sr	Sr	0.064
Zr	Zr	0.010
Ba	Ba	0.023
<C>	CO <sub>2</sub>	21.320

## Anexo E.

Tabela E.1.1-Análise DRX do método A para CEM I 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método A																	
Repetibilidade																	
A1						A2						A3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
7,3	57,9	4,3	88,4	9,6	137,5	7,9	56,8	4,1	88	9,2	137,1	6,5	57,4	4,4	89,1	8,2	146,3
7,4	57,6	4,2	88,4	9,7	138,5	7,7	56,6	4,2	88	9,5	138	6,7	57,3	4,5	88,7	8,2	143,3
7,3	57,6	4,2	88,5	9,7	138,1	7,8	57,1	4,1	88,1	9,3	135,9	6,6	57,2	4,7	88,8	8,2	144,9
7,2	57	4,2	88,6	9,7	139	7,7	56,9	4,1	88,2	9,3	135,2	6,5	57,2	4,3	89,2	8,2	144,7
7,4	57,5	4,2	88,4	9,6	136,1	7,9	56,9	4,1	88	9,3	133,6	6,6	57,4	4,5	89	8,3	144,7
7,5	58,1	4,1	88,6	9,6	138	7,8	57	4,2	87,9	9,3	132,4	6,6	57,5	4,5	88,8	8,3	143,8
7,5	57,3	4,6	87,8	9,7	139	7,7	57,3	4,2	88,1	9,3	134,2	6,4	57,4	4,5	89	8,2	144,5
7,4	57,4	4,2	88,4	9,6	139,1	7,7	57,4	4	88,4	9,3	133,4	6,8	57,8	4,2	89,1	8,2	143,3
7,3	57,4	4,4	88,5	9,6	137	7,5	56,8	4,3	88,1	9,3	134,4	6,6	57,1	4,4	89,1	8,3	144,8
7,3	58	4,2	88,5	9,7	135,6	7,8	57,2	4,1	88	9,3	133,6	7	57,2	4,4	88,7	8,3	143,8

Tabela E.1.2-Análise DRX do método B para CEM I 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método B																	
Repetibilidade																	
B1						B2						B3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (NM)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
4,8	56,6	5,3	89,9	5,9	149,7	5,1	58,4	5,3	89,7	6,2	141,7	5,1	57,2	5,8	89	5,8	127,8
4,7	56,6	5,1	90,1	6	147,9	5,1	58,1	5,2	89,7	6,2	143,9	5,4	57	5,7	88,8	5,9	127,3
4,7	56,6	5,3	89,9	6	147	5,1	58,7	5,2	89,5	6,1	142,7	5,1	58	5,7	89,8	5,9	127,3
4,7	56,5	5,2	90,2	6	147	5,2	58,3	5,5	89,3	6,2	143,2	5,4	57,9	5,2	89,5	5,8	127,8
4,8	56,4	5,2	90	6,1	148,6	5	58,3	5,2	89,7	6,2	143,6	5,1	57,2	5,1	89,5	5,8	126,5
5	56	5,3	89,7	6	148,7	5	58,4	5,2	89,9	6,2	146,3	5,1	57,6	5,5	89,7	5,8	125,8
4,8	56,6	5,1	90	6	146,2	5,2	58,4	5,2	89,5	6,1	144,1	5,3	57	5,2	89	5,8	124,3
4,9	56,5	5	90,2	6,2	147,4	5	58,7	5,2	89,8	6,2	141,7	5,2	57,6	5,3	89,3	5,8	130
4,8	56,8	5,2	90	6,1	148,8	5,1	58,3	5,3	89,7	6,2	143,9	5,3	57	5,3	89,1	5,8	126,4
5	56,7	5	90	5,9	148,1	4,9	57,9	5,7	89,2	6,2	143,9	5,1	57,6	5,4	89,6	5,8	129,5

Tabela E.1.3-Análise DRX do método C para CEM I 42.5R

Variação dos constituintes no método C																	
Repetibilidade																	
C1						C2						C3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
2,8	58,8	4,8	92,5	5,7	119,6	2,5	57,8	5,2	92,3	5,8	122	2,5	59,5	4,4	93	5,6	106,7
2,5	58,4	4,9	92,6	5,6	120,5	3	58,3	4,6	92,2	5,8	124,1	2,4	60,1	3,5	94	5,7	108,9
2,9	58,6	4,5	92,7	5,6	120,7	2,8	58,3	4,6	92,6	5,7	123,1	2,4	59,5	3,6	94,1	5,8	110,1
2,8	57,1	5,8	91,4	5,7	122,3	2,5	58,5	4,8	92,8	5,8	122,2	2,5	59,3	4,1	93,3	5,7	109,8
2,6	57,8	5,6	91,8	5,7	119,5	2,8	57,8	4,9	92,3	5,7	121,9	2,4	60,6	3,6	93,8	5,6	110
2,6	58,7	5,1	92,3	5,8	123,7	2,7	58	5,3	92,1	5,8	123,8	2,5	59,3	3,8	93,7	5,7	111,5
2,6	58,5	4,7	92,7	5,7	121,5	2,5	57,9	5,6	92,1	5,9	120,9	2,4	60,2	3,6	94	5,6	109,4
2,7	58,4	5,1	92,4	5,7	120,7	2,5	58,7	5,1	92,4	5,8	122,7	2,4	59,8	4	93,6	5,7	107,5
2,6	58,3	5,2	92,3	5,7	119,2	2,9	57,8	5,4	91,7	5,7	125,6	2,6	59,1	4,8	92,6	5,7	106,5
2,9	58	5,2	92,1	5,7	121,2	2,7	58,4	4,8	92,6	5,8	121,4	2,6	58,9	4,4	93,1	5,6	110,8

Tabela E.1.4-Análise DRX do método D para CEM I 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método D																	
Repetibilidade																	
D1						D2						D3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
2	58,8	5,1	92,9	4,9	113,5	1,9	58,6	4,5	93,6	4,9	104,3	2	58,9	4,8	93,2	4,8	107,5
1,9	58,8	4,5	93,5	4,9	112,5	1,9	59	3,7	94,3	4,9	105,2	2	58,6	4,8	93,2	4,8	109,4
1,8	58,4	5,4	92,9	5	112,1	1,8	59,2	4,3	93,8	4,9	104,5	2	58,8	4,8	93,1	4,8	110,1
2	58,4	4,6	93,4	5	113,4	1,7	59,2	3,9	94,4	4,9	104,5	1,9	58,7	5	93,3	4,8	109,3
2,2	58,8	4,3	93,5	5	112,4	2,4	58,5	4,5	92,8	4,9	104	2,2	59,3	4,4	93,4	4,9	108,5
2,1	58,1	5,3	92,5	4,9	111,8	2	59,2	4,8	93,7	4,9	104,7	2	58,2	5,3	92,7	4,8	107,9
2,1	57,6	5,6	92,1	4,8	114,7	2	58,7	4,2	94,1	4,8	102,6	1,9	59,2	4,6	93,5	4,9	108,2
1,6	57,9	5,5	92,8	4,9	113,3	2,4	59,2	4	93,3	4,8	105,5	2,1	58,2	5,5	92,4	4,8	107,2
2,1	57,7	5,4	92,6	4,9	113,1	2	59	4,3	93,8	4,8	104,6	2,3	58,8	4,7	93	4,8	109,8
2,2	58,7	4,6	93,2	4,9	112,8	2	58,5	4,2	93,7	4,9	105,4	2,2	58,3	4,6	93,1	4,8	111,6



Tabela E.1.5-Análise DRX do método E para CEM I 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método E																	
Repetibilidade																	
E1						E2						E3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
3,2	58,2	5,3	91,6	5,3	118,4	3,9	57,7	5,2	90,8	5,3	118,6	3,7	57,6	5,1	91,1	5	112,2
3,3	58,4	5,6	91,3	5,3	115	3,6	57,5	5,5	91	5,2	116,3	3,8	57,3	4,7	91,4	5	114,1
3,2	59,1	4,9	91,8	5,3	114,9	3,8	57,6	5,6	90,7	5,2	116,3	3,9	56,9	5,3	90,8	5	110,1
3,3	58,7	5,4	91,4	5,3	114,5	4,1	58,1	4,9	91	5,2	118	3,7	57,3	5,2	91,1	5	112,3
3	57,8	5,9	90,8	5,4	117,6	3,8	57,6	5,6	90,7	5,3	115,1	3,8	56,7	5,4	90,8	5,1	114,6
3,3	58,3	5,5	91,6	5,4	115,5	3,7	57,9	5,2	91	5,2	116	3,6	56,4	5,6	90,8	5	113,2
3,2	58,7	4,9	91,7	5,4	118,8	3,8	57,5	5,4	90,9	5,3	116,2	3,7	57,2	5,5	90,9	5	112,6
3,2	58,3	5,4	91,4	5,3	115,9	3,7	57,5	5	91,3	5,3	118,5	3,6	56,9	5,2	91,2	5,1	113,1
3,2	58,5	5,2	91,4	5,3	116	3,6	57,8	5,6	90,9	5,2	115,6	3,7	57,3	5,2	91	5,1	112,3
3,2	58,3	5,9	90,8	5,4	143	3,9	57,4	5,7	90,5	5,3	116,8	3,6	57,4	4,9	91,4	5,1	112,6

Tabela E.1.6-Análise DRX do método F para CEM I 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método F																	
Repetibilidade																	
F1						F2						F3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
3,6	56,8	5,8	90,6	5,4	143,5	4,1	57,7	5,5	90,4	5,2	124,7	3,7	57,3	5,9	90,6	5,2	136,1
3,4	57	5,8	90,8	5,4	141,1	4,1	57	6,2	89,7	5,1	123,7	3,7	56,9	5,9	90,4	5,3	136,3
3,6	56,6	5,8	90,8	5,4	141,1	3,9	57,2	5,8	90,4	5,2	124,3	3,6	56,9	5,9	90,5	5,3	136,7
3,6	57,1	5,6	90,7	5,4	141,3	3,9	56,9	5,8	90,3	5,3	124,5	3,8	57,7	5,2	91	5,4	136,6
3,7	57,5	5,4	90,9	5,4	141,4	3,9	56,4	6,3	89,7	5,3	125,4	3,7	57,3	5,2	90,9	5,4	137,6
3,5	57	6	90,8	5,5	141,5	3,9	57,8	5,4	90,7	5,2	123,9	3,8	57	5,6	90,8	5,2	138,3
3,4	56,2	5,9	90,6	5,4	138,9	4	57,2	5,6	90,5	5,2	124,6	3,8	57,1	6	90,3	5,3	135,1
3,5	56,8	5,2	91,2	5,4	142,1	4,1	57,1	5,7	90,2	5,2	124,7	3,8	57,2	5,4	91	5,4	136,8
3,5	56,7	5,9	90,6	5,4	138,3	4	57,3	5,9	90	5,2	12,5	3,7	57,1	5,5	90,8	5,3	138,8
3,5	56,6	5,8	90,7	5,5	143,1	4	57,4	5,4	90,6	5,3	125	3,8	57,2	5,5	90,7	5,2	136,4

Tabela E.2.1- Análise DRX do método A para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método A																				
Repetibilidade																				
A1							A2							A3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal Size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,5	54,2	9,6	2,5	86,9	5,5	178,9	0,8	53,2	10,1	2,9	85,5	4,6	138,7	0,6	51	11,2	3,6	83,7	5,1	155,6
0,3	53,8	9,6	2,6	86,8	5,5	178,6	0,7	54,2	10,1	2,7	86,3	4,5	135,8	0,5	50,8	11,3	3,6	83,3	5	156,8
0,4	53,5	9,8	2,5	86,5	5,5	187	0,6	53,2	9,9	3,3	85,2	4,4	139,6	0,6	50,8	11,4	3,7	83,9	5,2	161,4
0,3	53,3	9,7	2,4	86,7	5,5	189,1	0,7	54	10	3	85,3	4,5	138,7	0,7	50,5	11,6	3,4	83,8	5,1	161
0,4	53,4	9,8	2,7	86,5	5,4	189,6	0,9	53,7	10,1	3,2	85,4	4,6	136,3	0,6	51	11	3,1	84	5,1	161,1
0,5	53,1	9,6	2,7	86,4	5,4	193,2	0,8	54,3	9,9	3,1	85,7	4,6	133,5	0,7	51	11,6	3,5	83,8	5,2	159
0,4	53,7	9,8	2,7	86,4	5,4	181,7	0,8	54	10	3,2	85,7	4,5	133,7	0,6	51,1	11,1	3,2	83,8	5,1	158,7
0,4	53,3	9,5	2,7	86,3	5,4	179,4	0,7	53,8	9,9	2,9	86	4,5	137,2	0,6	51,1	11,4	3,7	83,9	5,1	158,6
0,4	54	9,5	2,5	86,7	5,4	180,6	0,8	53,7	9,9	3,1	85,9	4,5	134,7	0,6	50,8	11,5	3,3	83,4	5,1	160,7
0,4	53,2	10,1	2,5	86,4	5,5	187,3	0,7	53,8	9,8	3	86,1	4,5	134,3	0,7	51	11	3,4	84	5	160,3

Tabela E.2.2- Análise DRX do método B para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método B																				
Repetibilidade																				
B1							B2							B3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,7	47,4	14,3	4,6	80,2	4,2	158,6	0,5	49,2	12,6	4,1	81,5	4,1	147,4	0,5	56,7	6,5	3	89,2	4,4	162,3
0,8	47,2	15	4,5	79,7	4,3	166,1	0,6	49,3	12,6	4,2	81,4	4,2	148,7	0,6	57,2	6,5	3	89,2	4,4	159,7
0,7	47,7	15	4,6	79,5	4,3	160,6	0,6	49,6	12,6	4,1	81,8	4,2	145	0,5	57,3	6,2	2,8	89,6	4,4	163,1
0,7	47	14,7	4,5	80,1	4,3	160,8	0,6	49	13	4,4	81,2	4,1	147,8	0,4	56,3	6,5	3	89,3	4,5	168,4
0,7	47,5	14,7	4,3	79,8	4,3	158,7	0,6	49,6	12,3	4,2	82	4,2	152,1	0,6	56,7	6,7	3	89	4,4	158,8
0,6	47,1	15,2	4,2	79,7	4,3	157,4	0,6	49,3	12,8	4,2	81,4	4,1	146,1	0,6	56,8	6,5	2,9	89,4	4,4	156
0,6	47,4	14,8	4,2	80,1	4,2	160,7	0,6	49	12,3	4,9	81,8	4,7	129,5	0,5	57	6,6	2,7	89,5	4,5	167,7
0,8	47,3	15	4,6	79,6	4,3	160,2	0,6	49,2	12,4	4,2	81,6	4,1	147,6	0,5	57,2	6,6	2,9	89,4	4,4	155,7
0,7	46,9	15,1	4,6	79,4	4,3	160,9	0,5	49,6	12,1	4,3	82,4	4,1	146,5	0,5	56,9	6,3	3	89,6	4,4	161,3
0,6	47	14,9	4,4	79,7	4,3	168	0,6	49	12,2	4	81,8	4,1	146,3	0,5	56,7	6,5	2,9	88,9	4,5	160,9

Tabela E.2.3- Análise DRX do método C para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método C																				
Repetibilidade																				
C1							C2							C3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,3	49,3	14,1	1,7	84,7	4,5	139,2	0,5	48,6	15,7	2,1	83,9	4,6	149,5	0,5	49,2	15	1,7	84,3	4,5	155,1
0,3	48,5	14,1	1,7	85,2	4,5	152,1	0,5	48,5	16,1	1,8	83,4	4,6	158,9	0,5	48,5	14,6	2,3	83,7	4,4	143,5
0,3	49	14,1	1,7	84,9	4,3	140,1	0,5	48,9	15,8	2	84	4,6	147,8	0,5	48,4	14,9	2,3	83,5	4,4	145,3
0,3	49,1	14,2	1,8	85	4,4	148	0,4	48,6	15,4	2,1	84,4	4,5	148,3	0,4	48,3	14,4	1,9	84,1	4,5	151,9
0,3	49,2	14,1	1,9	85	4,4	138,8	0,5	48,8	15,4	2,1	84,1	4,6	152,2	0,4	48,5	14,8	1,9	84,2	4,4	153,2
0,5	49,4	14,4	1,7	84,6	4,4	148,1	0,5	48,5	15,8	1,9	83,8	4,5	150,4	0,4	48,1	15	2,1	83,5	4,4	149
0,4	49,1	14,4	2	84,5	4,4	145,2	0,5	48,4	16	2,1	83,9	4,6	156,3	0,4	48,6	14,2	2	84,6	4,4	149,4
0,5	49,2	14,3	1,9	84,7	4,5	139,7	0,5	48,9	15,7	2,1	83,8	4,5	139,1	0,4	48,8	14,4	2,2	84,1	4,4	146,5
0,3	49,3	14,3	1,7	84,8	4,4	145,9	0,5	48,2	15,9	2,1	83,8	4,6	154,8	0,4	49	14,8	2	83,7	4,5	147,5
0,3	48,8	14,7	1,7	84,7	4,5	151,7	0,4	49,1	15,6	2,1	84,1	4,6	139,5	0,4	48,2	14,9	1,8	84,2	4,4	148,4

Tabela E.2.4- Análise DRX do método D para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método D																				
Repetibilidade																				
D1							D2							D3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,5	43,4	21,4	2,9	78,1	3,9	154	0,4	44,5	20,3	3,3	78,2	3,9	134,8	0,4	45,1	19,5	3,3	79,5	3,9	139
0,6	43,5	21,4	3,3	77,9	4	142,5	0,4	44,5	20,3	3,3	78,2	3,9	131,3	0,5	45,7	19,7	2,8	79,5	4	138,7
0,6	43,5	21,8	3,2	77,6	4	139,6	0,5	44,1	20,1	3,1	78,2	3,9	130,8	0,6	45,8	19,8	3	79,4	3,9	134,2
0,6	43,5	21,8	2,7	78,4	4	158	0,5	44,1	20,1	3,1	78,6	3,8	130,2	0,5	44,9	19,9	2,8	79,5	3,9	139
0,6	43,5	21,6	3,1	78,1	4	141,1	0,5	44,5	20	2,9	78,7	3,8	130,4	0,6	44,4	20,1	3,1	79,2	3,9	146,5
0,5	43,4	21,6	2,8	78,2	4	151,4	0,4	44,2	20,3	3	78,5	3,9	129,8	0,5	45	20,2	3	79	3,9	140,7
0,5	43,6	21,6	3	78,1	4	144,5	0,4	44,1	20,5	3,3	77,7	3,9	131,2	0,5	45,6	19,1	2,9	79,7	3,9	144,5
0,5	43,3	21,4	2,7	78,6	4	154,1	0,5	44,8	20,1	3,1	78,5	3,9	137	0,5	45,6	19,7	3,2	79,3	3,8	138,6
0,5	43,2	21,7	3	78	4	154,9	0,5	44,4	20,4	3,4	78	3,9	134,4	0,6	44,9	20	3,1	79	3,9	138,6
0,4	42,8	21,9	2,8	78	4	152,9	0,4	44,3	20,3	3	78,6	3,9	129,5	0,4	45,2	19,7	3	79,5	3,9	136,9

Tabela E.2.5- Análise DRX do método E para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método E																				
Repetibilidade																				
E1							E2							E3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,7	43,5	19,8	3,7	76,4	4,3	198,8	0,6	45,2	17,5	3,8	79,4	4,3	187,5	0,5	46,3	15,6	5	79,3	4,3	180
0,5	44,5	19,1	3,5	76,8	4,2	181,9	0,6	45,4	18,1	3,6	78,6	4,4	180,6	0,6	46,2	16	4,8	79	4,2	190
0,7	43,5	19,7	3,7	76,3	4,2	199,3	0,6	46,1	17,6	3,6	79,1	4,4	181,5	0,4	46,3	16,1	4,4	79,3	4,3	185,4
0,6	43,7	19,5	3,7	76,4	4,2	185,6	0,6	43,7	18	3,4	79,2	4,4	178,7	0,4	46,1	16,4	4,5	79,2	4,3	193,8
0,5	43,7	19,3	3,9	76,9	4,2	175,3	0,5	43,7	18,1	3,5	78,5	4,3	181,1	0,4	46,2	15,9	4,6	79,3	4,2	193,2
0,7	44	19,4	4	76,3	4,2	164,6	0,7	44	18,1	3,5	78,7	4,4	181,7	0,3	45,9	16,3	4,8	79,1	4,2	177,5
0,7	43,6	19,5	4,1	76,3	4,1	162,6	0,7	43,6	17,6	3,6	79,3	4,3	178,5	0,4	46,5	15,9	4,7	79,7	4,2	187,2
0,7	43,3	19,5	3,8	76,3	4,3	197,5	0,7	43,3	17,9	3,4	78,4	4,4	177,5	0,3	46	16,1	4,6	79,3	4,1	175,8
0,6	43,7	19,7	3,7	76,3	4,2	174,9	0,6	43,7	17,9	3,5	78,9	4,4	184	0,4	46,1	16,2	4,7	79,3	4,2	192,1
0,6	43,6	19,7	3,7	76,7	4,3	178,9	0,6	43,6	17,9	3,4	79	4,3	180,6	0,5	46,4	16,1	4,5	79,3	4,1	188,2

Tabela E.2.6- Análise DRX do método F para CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Variação do teor dos constituintes no método F																				
Repetibilidade																				
F1							F2							F3						
Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Cinzas	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
0,6	47,9	16,9	2,5	80,2	4,4	180,7	0,7	42,7	22,2	4,1	74	4,1	162	0,5	42,5	20,5	5,4	74,4	4	190,8
0,6	47,8	17	2,6	79,8	4,4	181,1	0,8	42,9	22,2	4,2	74,4	4,2	162,7	0,5	42,9	21	5	74,4	4,1	188,9
0,5	48,1	16,8	2,4	80,4	4,5	182	0,7	42,8	22,4	4,1	74,2	4,1	158,5	0,5	42,6	20,8	5,1	74,7	4	192,9
0,6	47,9	16,8	2,8	79,9	4,5	179,8	0,7	42,2	22,5	4,6	73,8	4,1	160,6	0,6	42,5	20,7	4,9	74,7	4	187,8
0,7	48,7	16,7	2,4	80,3	4,3	172,6	0,7	42,6	22,4	4,3	73,8	4,1	165,6	0,5	42,5	20,9	4,9	74,7	4,1	200,8
0,5	47,5	16,8	2,6	80,2	4,5	191,4	0,7	42,9	22,2	4,2	74,3	4,1	162,3	0,5	42,2	20,8	5	74,7	4,1	182
0,6	48,4	16,8	2,5	80	4,4	169,2	0,7	42,7	22,3	4	74,3	4,2	176,3	0,6	42	21	5,3	74,2	4	188,2
0,6	47,6	16,9	2,7	79,9	4,4	177,9	0,8	42,8	22,2	4,4	74,1	4,2	161,1	0,5	42,4	20,9	5	74,6	4	181,3
0,6	47,9	17,1	2,3	79,9	4,5	182	0,7	42,8	22,4	4,2	74	4,1	166,1	0,6	42,6	20,9	5	74,6	5,2	199,9
0,5	47,7	17,1	2,4	80,1	4,4	185,3	0,7	42	22,8	4	74,1	4,1	167,2	0,6	42,8	20,8	5,1	74,7	4	189,4

Tabela E.3.1- Análise DRX do método A para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método A																	
Repetibilidade																	
A1						A2						A3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)
5,8	58,6	93,5	0,8	6,5	129,4	6,4	59,4	92,2	1,3	6,3	89,8	6,6	57,4	92,6	0,7	6,6	135,1
5,8	58,4	93,5	0,8	6,4	128,8	6,6	59,3	92,7	0,8	6,3	89,6	6,5	58	93,1	0,6	6,6	132,4
5,8	58,7	93,5	0,7	6,5	129,7	6,5	59,4	92,7	0,8	6,2	89,3	6,8	57,7	92,4	0,7	6,6	132,9
6	57,7	93,2	0,9	6,3	129,8	6,3	60	93	0,9	6,2	88,2	6,6	57,8	92,7	0,6	6,7	131,7
6,1	57,6	93,1	0,9	6,5	130,3	6,4	58,9	92,6	1	6,3	89,6	6,5	57,3	92,7	0,6	6,6	133,5
6,3	57,7	92,7	0,9	6,4	132,4	6,4	59,5	92,7	1	6,2	88,9	6,5	57,6	92,9	0,5	6,6	132,7
6,2	57,6	93,1	0,7	6,4	132,4	6,6	59,6	92,5	1	6,2	88,4	6,6	57,9	92,8	0,6	6,7	133,4
6,1	58,3	93,2	0,8	6,5	129,8	6,5	59,8	92,6	0,9	6,3	88,6	6,5	57,9	92,9	0,6	6,6	132,5
6	58,2	93,4	0,7	6,5	129,1	6,6	59,5	92,4	1,1	6,2	89,7	6,6	57,6	92,8	0,6	6,7	132,6
5,9	58,4	93,5	0,7	6,2	131,9	6,6	59,4	92,4	0,9	6,2	89,7	6,7	57,6	92,7	0,6	6,7	132,4

Tabela E.3.2- Análise DRX do método B para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método B																	
Repetibilidade																	
B1						B2						B3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)
7,2	50,7	87,4	5,6	5	142,3	5,8	58,1	93,2	1,1	5,6	130	6,6	49,2	87,2	6,2	4,6	147,6
7,2	51,1	87,5	5,3	5,1	143,6	5,7	58,3	93,4	1	5,6	128,8	6,6	49,7	87,5	6,2	4,6	146,1
7,1	50,4	86,8	6	4,9	139,7	5,6	58,6	93,7	0,9	5,6	130,7	6,6	50,1	87,7	5,8	4,7	147,4
7,1	50,3	87,1	6	4,9	141,4	5,6	58,5	93,6	0,8	5,6	130,7	6,7	49,7	87,2	6,2	4,6	144,4
6,9	50,2	87	5,9	4,9	142,1	5,6	58,3	93,7	0,8	5,6	129,1	6,5	49,8	86,9	6,6	4,6	144,4
7,4	50,4	86,6	6,1	4,9	140,2	5,7	58,1	93,4	1	5,6	131,8	6,7	49,4	87,1	6,3	4,7	146
7,1	52,1	88,1	4,7	5	138,8	5,6	58,6	93,4	1,1	5,6	129,4	7	50,4	87,8	5,3	4,6	148,1
7,1	50,6	86,8	6,1	4,9	142,2	5,4	58	93,6	0,9	5,7	129,6	6,8	50,3	87,6	5,5	4,7	146,1
7,1	50,5	87,3	5,6	5	140,5	5,4	58,7	93,8	0,8	5,6	129,8	6,9	50	87,3	5,7	4,7	145,9
7,4	50,1	86,8	5,8	5	140,7	5,7	58,6	93,6	0,9	5,6	127,9	6,8	50,9	88,5	4,8	4,6	141,9

Tabela E.3.3- Análise DRX do método C para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método C																	
Repetibilidade																	
C1						C2						C3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)
3,5	59,4	96	0,7	5,2	100,6	3,5	59,5	95,3	1,2	5,1	97,7	3,3	59,2	95,5	1,2	5,3	96,4
3,6	58,6	95,8	0,8	5,3	100,5	3,3	59,3	95,1	1,7	5,1	96,7	3,5	58,9	95,4	1,1	5,2	96,9
3,8	58,7	95,7	0,4	5,4	102,2	3,4	59,4	95,3	1,2	5	98,4	3,5	59,2	95,6	1	5,2	99,3
3,8	58,7	95,5	0,8	5,3	101,2	3,3	59,8	95,7	0,9	5	95,9	3,2	59,1	95,9	0,9	5,2	99,2
3,7	58,8	95,1	1,3	5,3	100,1	3,4	59,5	95,7	1	5,2	98,5	3,3	58,9	95,2	1,6	5,2	97,9
3,7	59	95,6	0,8	5,2	100,6	3,4	60,1	95,6	1,2	5	95,9	3,5	58,4	95,2	1,4	5,2	98,9
3,9	58,8	95,5	0,8	5,2	99,2	3,2	59,7	95,8	1	5	96,9	3,5	59,4	94,9	1,7	5,3	95,7
3,4	58,7	95,7	0,9	5,3	100,8	3,6	59,5	95,1	1,4	5,1	96,7	3,3	59,1	95,5	1,1	5,2	96,7
3,6	58,7	96	0,4	5,3	101,4	3,4	59,4	95,7	0,9	5,1	98,8	3,5	59,3	95,7	0,8	5,2	97,2
3,7	58,8	95,5	0,8	5,3	101,3	3,4	59,6	95,8	0,8	5,1	99,7	3,4	59,1	95	1,5	5,2	97,1

Tabela E.3.4- Análise DRX do método D para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método D																	
Repetibilidade																	
D1						D2						D3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	cristal size (nm)
3,1	58,5	95,7	1,2	4,9	105,8	3	59,4	95,8	1,3	4,8	96,9	3,2	58	94,3	2,6	4,8	105,2
3	58,2	95,8	1,2	5	104,5	2,9	58,4	95,5	1,5	4,8	98,1	3,1	57,6	93,7	3,3	3,1	105,1
2,8	58,4	96,2	1,1	5	105,5	3,1	59	95,7	1,3	4,9	97,7	3	58,6	94,8	2,2	4,9	104,8
3,2	58,7	96,3	0,7	4,9	103,6	3,2	58,7	95,7	1,1	4,7	98,7	3,3	58,1	94,3	2,4	4,8	105,5
2,9	59	96,3	0,7	4,9	103,6	2,9	58,4	95,6	1,6	4,8	99	3,1	58,5	94,2	2,7	4,8	104,5
3,2	57,9	95,7	1,2	4,9	105,8	3,3	58,7	95	1,7	4,7	99,1	3,1	58,6	94,4	2,4	4,8	106,7
3,1	59,1	96,2	0,6	5	104,6	3,1	58,6	96	1,1	4,7	100,1	3,4	57,7	93,6	3	4,9	104,4
2,8	58,8	95,9	1,4	4,9	103,1	3,2	59	95,8	1	4,9	99,3	3,3	58,1	94,1	2,6	5	104
2,8	59,2	96,1	1,1	4,9	103,1	3	59,1	95,5	1,6	4,8	98	3	57,8	93,9	3,1	4,9	106,7
3,4	58,2	95,2	1,4	4,9	104,6	2,9	58,9	95,8	1,3	4,7	97,9	3	58,2	94,5	2,6	4,9	103,8

Tabela E.3.5- Análise DRX do método E para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método E																	
Repetibilidade																	
E1						E2						E3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)
3,8	58,3	94,4	1,8	4,9	114,4	3,9	57,5	94,2	1,8	5,2	119,9	3,6	58,7	95,5	1,1	5	112,5
3,8	58,6	94,6	1,6	4,9	115	3,9	57,7	94,8	1,3	5,2	119,4	3,6	58,7	95,5	0,8	4,9	113,1
3,5	58,7	94,6	1,8	5	112,9	3,9	57,7	94,4	1,6	5,2	121	3,7	58,2	94,8	1,5	5,1	113,6
3,7	57,8	94,4	1,8	5	116	3,9	57,3	93,7	2,4	5,3	121	3,9	58,5	95,4	0,8	5,1	144,3
5	57,6	93,8	2,4	5	115,6	3,9	57,7	94,8	1,3	5,4	120,3	3,8	57,8	94,9	1,2	5	114,8
3,6	58	94,5	2	5	117,5	4,1	57,3	93,9	2	5,3	121,8	3,7	58,7	95,1	1,1	4,9	114,5
3,6	57,5	93,8	2,6	4,9	115,1	3,8	57,6	94,3	2	5,2	119,7	3,8	58,7	94,9	1,2	5	112
3,6	58,5	94,4	2	4,9	113,3	3,8	57,2	94,4	1,8	5,1	122,7	3,9	58,1	94,8	1,2	4,9	113,1
3,7	58,5	94,8	1,5	5	114,2	4,2	57,1	93,9	2	5,2	121,5	3,9	58,2	95,2	0,8	5	114,5
3,8	57,2	93,9	2,3	5	116,1	3,9	57,9	94,4	1,6	5,3	120,3	3,9	58,4	95	1	5	113,1

Tabela E.3.6- Análise DRX do método F para CEM I 52.5R

Variação do teor dos constituintes no método F																	
Repetibilidade																	
F1						F2						F3					
Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Clínquer	Calcário	Rwp	Cristal size (nm)
3,5	58,9	94,8	1,7	5,2	111,6	3,9	59,5	95,2	0,9	5,1	100,8	3,9	58	94,7	1,4	5	118,2
3,3	60,1	95,6	1	5,3	111,5	3,9	59,5	95,2	0,9	5,1	100,1	4	58,6	95,5	0,6	5,1	117,3
3,4	59,4	95	1,6	5,3	110,7	3,8	59,1	95,7	0,5	5,3	101	5	58,9	95,3	0,8	5	115,9
3,6	59,5	94,9	1,6	5,2	111,1	3,9	59,5	95,2	0,8	5,2	101,9	4	58,5	95,3	0,6	4,9	121,2
3,5	59,4	95,3	1,3	5,2	110,1	5,1	59,3	95,3	0,6	5,1	102,4	3,8	58,1	95,4	0,8	5	119
3,5	58,8	94,9	1,7	5,2	110,5	3,9	59,1	95,6	0,5	5,1	101,6	4,1	58,4	94,8	1,2	5	118,9
3,6	59,3	95	1,5	5,2	110,2	3,6	59,2	95,4	1,1	5,2	101,3	4,2	58,5	95,1	0,7	4,9	119,4
3,7	59,4	94,7	1,5	5,3	110,9	3,8	59	95,1	1	5,2	100,5	4	58,2	95	1	5	118,2
3,5	59,7	95,2	1,3	5,3	112,1	3,7	58,5	94,8	1,4	5,1	101,6	4,1	57,6	94,6	1,3	4,8	119,8
3,6	59,3	95,2	1,2	5,2	110	3,6	59,5	95,6	0,7	5,1	99,6	4	58,3	94,6	1,2	5,1	119

Tabela E.4.1- Análise DRX do método A para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método A																	
Repetibilidade																	
A1						A2						A3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size ( nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
5	50,9	13,1	81,8	6,9	137,8	5	51,3	12,7	82,4	6,3	131,9	5,1	50,3	12,5	82,6	6,6	138,8
4,5	50,3	12,7	82,8	6,9	141,9	5,2	51,2	12,7	82,2	6,4	131,8	5,2	50,6	12,6	82,2	6,6	136,6
4,6	51,1	12,8	82,5	6,9	138,7	4,9	51,2	12,7	82,5	6,3	131,9	5,1	50,9	12,9	81,9	6,6	136,7
4,8	50,2	12,9	82,4	6,9	141	5	51	12,9	82,1	6,3	131,5	5,2	50,6	12,9	81,8	6,6	138,6
4,8	51,3	13	82,4	6,9	140,5	5	50,8	12,7	82,2	6,3	132,5	5	50,1	12,6	82,5	6,7	138,3
5,1	50,7	13,3	81,7	6,8	138,2	5	51,2	12,6	82,4	6,4	131,2	4,9	50,7	12,8	82,3	6,6	135,2
4,6	50,4	12,7	82,7	6,9	141,9	4,7	51,2	12,7	82,5	6,3	131,8	5,1	50,7	12,8	82,1	6,6	136,8
4,7	51,2	13,1	82,2	6,9	138	4,8	51,1	12,7	82,5	6,3	131,2	5,2	50,7	12,6	82,2	6,5	134,2
5	50,7	13,3	81,7	6,8	139,1	4,9	51,4	12,5	82,6	6,3	130,4	5,2	50,8	12,5	82,4	6,6	135,7
4,9	50,9	13,2	81,9	6,9	138,8	4,6	50,8	12,6	82,8	6,4	132,2	5,2	50,4	12,8	82,2	6,7	137,8

Tabela E.4.2- Análise DRX do método B para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método B																	
Repetibilidade																	
B1						B2						B3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
3,9	50,5	13,1	82,9	5,1	133,2	3,7	49,5	13,5	82,8	5,3	136	3,9	49,9	13,5	82,4	5,6	138,9
3,7	50,2	13,6	82,7	5,3	132,9	3,6	49,1	13,7	82,8	5,2	139,1	4,2	49,8	13,4	82,5	5,7	138,8
3,6	49,8	13,6	82,7	5,2	137,2	3,6	48,9	14	82,4	5,3	136,2	3,8	49,5	13,5	82,7	5,6	139,8
3,6	50,1	13,5	83	5,3	133,8	3,4	49,6	13,3	83,1	5,3	134,3	4	49,5	13,8	82,2	5,6	140,8
3,6	50,2	13,4	82,9	5,3	135,9	3,7	49,2	13,4	83,1	5,2	135,6	4,1	49,2	13,5	82,5	5,6	140,3
3,6	50,3	13,3	83,1	5,3	133,4	3,8	49,3	13,6	82,5	5,2	137,2	4,1	49,6	13,4	82,6	5,5	141,1
3,7	50	13,4	83	5,2	135,7	3,7	49,3	13,7	82,6	5,3	136,5	4	50,3	13,3	82,8	5,6	138,8
3,9	50,3	13,3	82,8	5,3	134,2	3,6	48,8	13,6	82,9	5,2	138,6	4	49,1	13,5	82,5	5,6	139,3
3,6	50,3	13,1	83,3	5,3	132,1	3,6	48,8	13,9	82,4	5,3	136,8	4	50,2	13,4	82,6	5,5	137,8
3,7	50,5	13,1	83,3	5,4	134,8	3,5	49,3	13,6	83	5,4	133,5	3,9	49,9	13,5	82,5	5,5	136,2



Tabela E.4.3- Análise DRX do método C para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método C																	
Repetibilidade																	
C1						C2						C3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
2,3	52,6	12,8	84,8	5,4	101,3	2,3	52,3	13,6	84	5,3	104,1	2,5	52,4	13,6	83,9	5,3	101,9
2,3	53	12,2	85,5	5,4	99,3	2,3	51,9	13,3	84,5	5,2	103,7	2,4	52,3	13,3	84,2	5,3	104,2
2,4	53	12,1	85,5	5,3	101,6	2,3	52,3	13,7	83,9	5,2	103,3	2,6	52,1	13,1	84,2	5,2	103,6
2,4	53,2	12,4	85,1	5,3	98,1	2,5	51,4	14	83,5	5,3	101,9	2,6	51,8	13,3	84,1	5,3	103,7
2,3	53,1	12,2	85,4	5,4	98,9	2,6	52,4	13,8	83,8	5,3	102,8	2,5	51,4	13,9	83,7	5,3	105,7
2,2	53,2	12,3	85,5	5,4	99,6	2,4	52	13,2	84,4	5,3	104	2,4	52,3	13,5	84	5,3	104,2
2,2	53,3	12,5	85,4	5,3	99,5	2,5	52,1	13,5	83,9	5,3	104,3	2,5	52,1	13,6	83,8	5,3	106,3
2,4	52,8	12,4	85,1	5,3	100,1	2,6	52,1	13,5	83,8	5,3	103,5	2,4	52,9	13,2	84,5	5,3	105,9
2,4	52,7	12,7	84,8	5,4	100,4	2,5	52	13,2	84,4	5,2	105	2,5	52,8	13,4	84	5,2	104
2,5	52,7	12,9	84,6	5,4	101,5	2,4	52	13,5	84,1	5,3	104	2,6	52,1	13,6	83,9	5,2	104,7

Tabela E.4.4- Análise DRX do método D para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método D																	
Repetibilidade																	
D1						D2						D3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
2,3	50,5	15,4	82,3	4,8	107,4	2,3	51,8	14,8	83	4,9	100,9	2	52,5	13,3	84,6	5	99,9
2,1	51,4	15,1	82,9	4,7	105,6	1,8	51,5	14,4	83,8	4,7	102,8	2,2	52,6	13,3	84,5	4,8	98
2,2	50,9	15,3	82,4	4,8	107,2	1,8	51,9	14,4	83,7	4,8	101	2,1	52,7	13,3	84,7	4,8	97,3
2,1	51,4	14,9	82,9	4,8	107,3	2,2	52,1	14,3	83,5	4,8	102,6	2,4	52,1	13,2	84,5	5	98,4
1,8	51,2	15,2	82,9	4,8	105,3	2,2	51,7	14,5	83,3	4,9	102,5	2,1	52,3	13,3	84,7	4,9	97,9
2,2	51,3	14,9	83	4,8	107	2,1	51,4	14,2	83,8	4,8	102,5	2,1	52,6	12,7	85,2	4,9	100,5
2	50,7	15	82,9	4,8	108,3	1,7	52,2	14,3	84,1	4,8	102	1,9	52,8	13,1	84,9	5	99,8
2,1	51,4	15	82,9	5	107,2	2,2	52,1	14	83,8	4,7	102	2,4	52	13,6	84	5	99,7
2,2	51,2	14,6	83,2	4,9	108,5	2	52,1	14,5	83,5	4,8	102,5	2,1	53,3	12,8	85,1	4,9	97,8
2,1	51,2	14,5	83,2	4,8	107,1	2,2	52,2	14,1	83,6	4,7	100,6	1,9	52,6	13,6	84,6	4,9	98,1

Tabela E.4.5- Análise DRX do método E para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método E																	
Repetibilidade																	
E1						E2						E3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
3,1	49,5	15,3	81,5	5,3	130,9	2,5	50,6	15,7	81,8	4,9	123,1	2,5	50	15,7	81,7	4,9	123,8
3,2	49,4	15,7	81,1	5,2	128	2,4	50,3	16,6	81,1	4,8	123	2,6	49,3	16,4	81	4,9	126
3,2	49,3	15,8	81,2	5,3	128,8	2,5	49,9	16,1	81,2	4,8	124,1	2,7	49,6	16,2	81,1	4,9	123,3
3,2	50,1	15,1	81,7	5,3	126,4	2,5	50,7	16,1	81,4	4,8	122,4	2,6	49,7	15,7	81,6	4,7	123,4
3,2	50,2	15,4	81,4	5,3	126,9	2,8	49,4	16,5	80,6	4,8	124,9	2,5	49,9	15,9	81,5	4,8	124,8
3	49,8	15,3	81,8	5,2	128,9	2,5	50,2	16,2	81,4	4,8	123,4	2,8	49,4	16,5	80,8	4,7	126
3	49,7	16,1	81	5,3	127	2,7	49,9	16,4	80,7	4,8	123,7	2,8	49,3	16,3	81,2	4,8	125,6
3,3	49,8	15,7	81	5,4	127,9	2,6	50,6	16	81,5	4,9	122,4	2,7	49,2	16,2	81,1	5	124,8
3,1	49,8	15,5	81,4	5,3	130	2,8	50,3	16,4	80,7	4,9	124,3	2,7	49,1	16,4	81	4,9	125,5
3,4	49,8	15,8	80,8	5,2	126,4	2,7	50,2	16,5	80,9	5	123,6	2,5	49,1	16,7	80,7	4,9	124,4

Tabela E.4.6- Análise DRX do método F para CEM II A-L 42.5R

Variação do teor dos constituintes no método F																	
Repetibilidade																	
F1						F2						F3					
Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)	Gesso	C3S	Calcário	Clínquer	Rwp	Cristal size (nm)
2,5	49,8	16,1	81,2	5,2	123,9	2,9	49,4	16,1	81,2	5,2	127,4	2,8	48,8	17,2	80,1	4,9	122,6
2,5	49,8	15,9	81,7	5,3	125,3	2,7	49,3	16,5	80,7	5,1	125,5	2,8	48,9	17,2	80,1	5	123,3
2,5	50	16,4	81,2	5,1	123,8	2,6	49,6	16,2	81,3	5,2	126,2	2,7	48,7	17,4	79,9	5	122,8
2,7	49,3	16,2	81,1	5,2	123,4	2,8	49,8	15,8	81,5	5,2	127,5	2,8	49	17	80,2	5	121,5
2,7	48,9	16,4	80,9	5,1	122,5	2,9	48,8	16,7	80,5	5,1	128,5	2,8	49	17,2	80	4,9	120,8
2,7	49,7	16,1	81	5,2	122,3	2,7	49,1	16,4	80,9	5,1	127,6	2,8	48,7	17,1	80,1	5	121,7
2,6	49,7	16,5	81,1	5,2	123,6	2,7	49	16,8	80,4	5,1	123,4	2,9	48,9	16,9	80,3	5	122,7
2,5	50	16,4	81	5,2	123,3	2,9	49,1	16,4	80,7	5,1	127,4	2,7	49,5	16,7	80,6	4,9	121,4
2,8	49,7	16,2	80,9	5,2	121,7	3	48,7	16,7	80,4	5,1	128,3	2,9	48,8	17	80,1	5	121,8
2,6	50,1	16,3	81,3	5,1	123,7	2,9	49,2	16,1	81,1	5,2	127	2,9	48,8	17,1	79,9	5	122,7

## Anexo F. Determinação das amplitudes para as análises de DRX

Tabela F.1.1- Determinação da amplitude para a média das análises DRX do CEM I 52.R

Métodos	Média		
	Constituintes (%)		
	C3S	Gesso	Clínquer
A	58,43	6,36	92,87
B	52,99	6,5	89,39
C	59,15	3,49	95,51
D	58,51	3,08	95,25
E	57,99	3,84	94,57
F	58,97	3,85	95,13
Mínimo	52,99	3,08	89,39
Máximo	59,15	6,5	95,51
Amplitude	6,16	3,42	6,12

Tabela F. 1.2- Determinação da amplitude para o desvio padrão das análises DRX do CEM I 52.R

Métodos	Desvio Padrão		
	Constituintes (%)		
	C3S	Gesso	Clínquer
A	0,84	0,29	0,37
B	3,91	0,68	3,01
C	0,4	0,18	0,3
D	19,25	0,17	0,85
E	0,53	0,27	0,51
F	0,59	0,4	0,31
Mínimo	0,4	0,17	0,3
Máximo	19,25	0,68	3,01
Amplitude	18,85	0,51	2,71

Tabela F.1.3- Determinação da amplitude para o coeficiente de variação das análises DRX do CEM I 52.R

Coeficiente de Variação			
Métodos	Constituintes (%)		
	C3S	Gesso	Clínquer
A	1,44	4,59	0,004
B	7,38	10,44	0,03
C	0,68	5,15	0,003
D	32,89	5,49	0,009
E	0,91	6,96	0,005
F	0,99	10,34	0,003
Mínimo	0,68	4,59	0,003
Máximo	32,89	10,44	0,03
Amplitude	32,21	5,85	0,027

Tabela F.2.1- Determinação da amplitude para a média das análises DRX do CEM I 42.R

Média				
Métodos	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	57,31	6,75	4,28	88,48
B	57,43	5,03	5,3	89,64
C	58,68	2,62	4,7	92,7
D	58,64	2,02	4,71	93,26
E	57,73	3,57	5,33	91,1
F	57,07	3,75	5,7	90,57
Mínimo	57,07	2,02	4,28	88,48
Máximo	58,68	6,75	5,7	93,26
Amplitude	1,61	4,73	1,42	4,78

Tabela F.2.2- Determinação da amplitude para o desvio padrão das análises DRX do CEM I 42.R

Desvio Padrão				
Métodos	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	0,36	0,49	0,17	0,41
B	0,81	0,2	0,21	0,37
C	0,82	0,17	0,64	0,71
D	0,45	0,18	0,51	0,54
E	0,63	0,28	0,3	0,34
F	0,37	0,21	0,28	0,35
Mínimo	0,36	0,17	0,17	0,34
Máximo	0,82	0,49	0,64	0,71
Amplitude	0,46	0,32	0,47	0,37

Tabela F.2.3- Determinação da amplitude para o coeficiente de variação das análises DRX do CEM I 42.R

Coeficiente de variação				
Métodos	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	0,62	6,75	4,04	0,005
B	1,4	3,92	3,89	0,004
C	1,4	6,68	13,69	0,01
D	0,77	9,06	10,76	0,006
E	1,1	7,96	5,68	0,004
F	0,64	5,54	5	0,004
Mínimo	0,62	3,92	3,89	0,004
Máximo	1,4	9,06	13,69	0,01
Amplitude	0,78	5,14	9,8	0,006

Tabela F.3.1- Determinação da amplitude para a média das análises DRX do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Média					
Métodos	Constituintes (%)				
	C3S	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer
A	52,75	0,59	3,02	10,33	85,4
B	51,13	0,6	3,88	11,28	83,59
C	48,77	0,42	1,95	14,9	84,24
D	44,31	0,5	3,04	20,54	78,59
E	44,71	0,56	3,99	17,82	78,22
F	44,36	0,61	3,93	20,03	76,25
Mínimo	44,31	0,42	1,95	10,33	76,25
Máximo	52,75	0,61	3,99	20,54	85,4
Amplitude	8,44	0,19	2,04	10,21	9,15

Tabela F.3.2- Determinação da amplitude para o desvio padrão das análises DRX do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Desvio Padrão					
Métodos	Constituintes (%)				
	C3S	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer
A	0,83	0,07	0,19	0,83	1,22
B	4,22	0,09	0,71	4,11	4,2
C	0,37	0,08	0,19	0,67	0,5
D	0,83	0,07	0,17	0,83	0,62
E	1,23	0,13	0,52	1,45	1,29
F	2,6	0,09	1,09	2,35	2,76
Mínimo	0,37	0,07	0,17	0,67	0,5
Máximo	4,22	0,13	1,09	4,11	4,2
Amplitude	3,85	0,06	0,92	3,44	3,7

Tabela F.3.3- Determinação da amplitude para o coeficiente de variação das análises DRX do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Métodos	Desvio Padrão				
	Constituintes (%)				
	C3S	Gesso	Calcário	Cinzas	Clínquer
A	0,83	0,07	0,19	0,83	1,22
B	4,22	0,09	0,71	4,11	4,2
C	0,37	0,08	0,19	0,67	0,5
D	0,83	0,07	0,17	0,83	0,62
E	1,23	0,13	0,52	1,45	1,29
F	2,6	0,09	1,09	2,35	2,76
Mínimo	0,37	0,07	0,17	0,67	0,5
Máximo	4,22	0,13	1,09	4,11	4,2
Amplitude	3,85	0,06	0,92	3,44	3,7

Tabela F.4.1- Determinação da amplitude para a média das análises DRX do CEM II A-L 42.R

Métodos	Média			
	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	50,82	4,94	1,73	82,28
B	49,7	3,77	2,69	82,75
C	52,41	2,43	2,59	84,41
D	51,86	2,09	3,62	83,72
E	49,8	2,8	3,15	81,2
F	49,27	2,74	2,88	80,71
Mínimo	49,27	2,09	1,73	80,71
Máximo	52,41	4,94	3,62	84,41
Amplitude	3,14	2,85	1,89	3,7

Tabela F.4.2- Determinação da amplitude para o desvio padrão das análises DRX do CEM II A-L 42.R

Desvio Padrão				
Métodos	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	0,36	0,21	0,24	0,31
B	0,52	0,2	0,65	0,28
C	0,51	0,12	0,41	0,62
D	0,67	0,17	0,62	0,82
E	0,45	0,29	0,99	0,35
F	0,45	0,14	0,38	0,52
Mínimo	0,36	0,12	0,24	0,28
Máximo	0,67	0,29	0,99	0,82
Amplitude	0,31	0,17	0,75	0,54

Tabela F.4.3- Determinação da amplitude para o coeficiente de variação das análises DRX do CEM II A-L 42.R

Coficiente de variação				
Métodos	Constituintes (%)			
	C3S	Gesso	Calcário	Clínquer
A	0,7	4,21	14,02	0,004
B	1,05	5,6	24,02	0,003
C	0,98	4,83	15,82	0,01
D	1,3	8,32	17,02	0,01
E	0,91	10,41	31,48	0,004
F	0,91	5,13	13,26	0,006
Mínimo	0,7	4,21	13,26	0,003
Máximo	1,3	10,41	31,48	0,01
Amplitude	0,6	6,2	18,22	0,007



## Anexo G: Resultados das análises de DRX dos métodos C e D dos vários cimentos com 90s de moagem no moinho Herzog

Tabela G.1.1- Análise DRX do método C com moagem de 90s do CEM I 42.5R

Método C com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Percicase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
60,4	17,4	3,2	12	0,3	0,7	0,2	0,6	0,1	3	0	0,5	3,5	0,2	0,8	0	0,7	1,7	94,9	78	4,9
60,8	17,3	3,3	12	0,3	0,7	0,2	0,5	0,1	2,7	0	0,3	3,1	0,2	0,8	0	0,6	1,6	95,2	76,5	5
60,7	17,3	3,1	12	0,2	0,7	0,2	0,3	0,2	2,8	0	0,5	3,3	0,3	0,8	0	0,8	1,9	94,7	78,1	5
59,9	17,9	3,3	12	0,3	0,7	0,2	0,3	0,1	2,8	0,2	0,5	3,5	0,1	0,9	0	0,7	1,7	94,7	78,7	4,9
60,6	17,6	3,2	12,2	0,1	0,8	0,2	0,5	0,1	2,8	0	0,4	3,2	0,3	0,8	0	0,5	1,6	95,3	78,5	5
60,3	18	3,3	11,9	0,3	0,8	0,2	0,6	0,2	2,7	0	0,4	3,1	0,2	0,8	0	0,4	1,5	95,6	77,8	5
60,3	17,9	3,2	11,9	0,2	0,8	0,2	0,4	0,2	2,9	0	0,5	3,4	0,2	0,7	0	0,6	1,5	95,1	77,8	4,9
59,7	17,9	3,4	12,1	0,3	0,8	0,2	0,5	0,2	2,9	0	0,6	3,5	0,2	0,8	0	0,6	1,6	95,1	78,7	5
59,8	18,3	3,3	11,8	0,2	0,7	0,2	0,4	0,2	2,9	0	0,3	3,3	0,2	1,1	0	0,6	1,8	94,9	78,4	5
60,1	17,9	3,2	12,1	0,2	0,7	0,2	0,4	0,2	2,7	0	0,4	3,1	0,3	1	0	0,6	1,8	95	78	5

Tabela G.1.2- Análise DRX do método D com moagem de 90s do CEM I 42.5R

Método D com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Percicase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
60,4	17,2	3,6	12,4	0,2	0,8	0,2	0,4	0,3	3	0	0,2	3,3	0,2	0,6	0	0,6	1,5	95,5	81,2	4,4
59,7	17,1	3,5	11,9	0,2	0,8	0,1	0,3	0,5	3,2	0,4	0,5	4,1	0,3	0,6	0	0,8	1,7	94,1	79,3	4,5
60,2	16,8	3,5	12,5	0,2	0,8	0,2	0,2	0,2	3,3	0	0,3	3,6	0,3	0,6	0	0,9	1,8	94,6	80	4,5
60,7	16,5	3,9	12,2	0,2	0,7	0,1	0,2	0,3	3,3	0	0,5	3,8	0,1	0,4	0	0,8	1,4	94,8	78,6	4,5
60,6	17,3	3,4	12,4	0,2	0,7	0,1	0,4	0,3	3,2	0,1	0,2	3,6	0,1	0,5	0	0,5	1,1	95,4	79,1	4,5
60,2	17,3	3,4	11,9	0	0,9	0,1	0,4	0,4	3,1	0,3	0,5	3,9	0,3	0,6	0	0,5	1,4	94,6	81,2	4,5
60,1	17,8	3,4	12,1	0,2	0,8	0,1	0,4	0,3	3,1	0	0,4	3,5	0,1	0,6	0	0,4	1,2	95,2	78,9	4,5
60,5	17,2	3,4	12,4	0,1	0,7	0,2	0,5	0,3	3,2	0	0,2	3,4	0,1	0,6	0	0,6	1,3	95,3	79,4	4,4
61,1	17	3,5	12,1	0	0,8	0,1	0,3	0,3	2,9	0,2	0,4	3,4	0,1	0,5	0	0,7	1,4	95,2	79,1	4,5
60,7	16,9	3,2	12,3	0,1	0,8	0,1	0,4	0,2	3,4	0	0,3	3,8	0,2	0,6	0	0,7	1,5	94,7	78,4	4,4

Tabela G.2.1- Análise DRX do método C com moagem de 90s do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Método C com 90 s de moagem																		
Repetibilidade																		
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Percicase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cinzas	Cristal size (nm)	Rwp
40,7	16,2	2,9	8,8	0,2	0,6	3,8	0,6	1,2	2,2	0	0	2,2	0,4	0,4	75	24,4	84,8	4
40,2	16,3	3	8,4	0,2	0,6	3,7	0,8	1,4	2,3	0	0	2,3	0,2	0,2	74,6	24,5	89,6	4,1
40,5	16	2,7	9	0,2	0,6	3,9	0,6	1,3	2,3	0	0	2,3	0,3	0,3	74,8	24,3	86,3	4
40,3	16,4	3,1	8,7	0,2	0,6	3,9	0,7	1,1	2,4	0	0	2,4	0,2	0,2	75	24	88,8	4
40,6	16	3	8,6	0,2	0,6	3,7	0,6	1,3	2,5	0	0	2,5	0,4	0,4	74,6	24,1	87,9	4,1
40,6	15,8	2,9	8,6	0,2	0,6	3,9	0,6	1,3	2,6	0	0	2,6	0,3	0,3	74,5	24,4	86,5	4
40,2	16,5	2,8	8,3	0,2	0,6	3,8	0,6	1,5	2,4	0	0	2,4	0,4	0,4	74,5	24,6	87	4,1
40,3	16,3	3	8,9	0,2	0,5	3,8	0,7	1,2	2,4	0	0	2,4	0,3	0,3	74,9	24,2	88,6	4
40,7	15,6	3	8,3	0,2	0,5	3,7	0,8	1,4	2,6	0	0	2,6	0,4	0,4	74,2	24,4	87,8	4,1
40,2	16,1	2,7	8,6	0,2	0,6	3,9	0,5	1,4	2,7	0	0	2,7	0,3	0,3	74,2	24,4	83,6	4

Tabela G.2.2- Análise DRX do método D com moagem de 90s do CEM IV/A(V) 32.5R-SR

Método D com 90 s de moagem																		
Repetibilidade																		
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Percicase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cinzas	Cristal size (nm)	Rwp
41,7	15,3	3,1	8,9	0,4	0,6	4,2	0,6	1,3	2,3	0	0	2,3	0,4	0,4	76,1	23,3	80,2	4
41,4	15,5	2,9	9,2	0,4	0,6	4,2	0,6	1,1	2,2	0	0	2,2	0,3	0,3	75,9	23,7	83	3,9
41,2	15,7	3,2	8,6	0,5	0,7	4,1	0,7	1,3	2,2	0	0	2,2	0,3	0,3	76	23,8	85,4	4
41,5	15,7	3,1	9	0,4	0,7	4,2	0,6	1,1	2,2	0	0	2,2	0,4	0,4	76,3	23,3	81,3	4
41,4	15,5	3,1	8,5	0,4	0,7	4	0,6	1,4	2,2	0	0	2,2	0,3	0,3	75,6	23,7	81	4,1
41,4	15,5	3,1	8,9	0,4	0,7	4	0,7	1,3	2,2	0	0	2,2	0,3	0,3	76	23,6	86,2	4
42,1	14,7	3,4	8,7	0,5	0,6	4,4	0,6	1,3	2,2	0	0	2,2	0,5	0,5	76,3	23,4	80,6	4,1
41,3	15,7	3,1	8,6	0,4	0,7	4,1	0,6	1,3	2,4	0	0	2,4	0,3	0,3	75,8	23,9	84,1	4,1
41,3	15,7	3,1	9	0,4	0,6	4,2	0,5	1,4	2,4	0	0	2,4	0,4	0,4	76,2	23,1	85,1	4,1
41,5	15	3	8,8	0,5	0,6	4,1	0,7	1,4	2,3	0	0	2,3	0,3	0,3	75,6	23,9	84	4

Tabela G.3.1- Análise DRX do método C com moagem de 90s do CEM I 52.5R

Método C com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Perciclase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
60,4	18,2	3,3	12,7	0,4	0,6	0,4	0,2	0,1	0,5	0	0,5	0,9	0	1,6	0	1	2,7	96,3	71,7	4,9
60	18,6	3,2	12,9	0,3	0,7	0,2	0	0,1	0,5	0	0,5	1	0,1	1,7	0	1,1	3	96	72,3	4,9
59,7	18,4	3,3	12,9	0,3	0,8	0,2	0	0,2	0,6	0	0,8	1,3	0,1	1,5	0	1,2	2,8	95,8	71,9	5
60,1	18,5	3,4	12,7	0,3	0,8	0,3	0	0,2	0,5	0	0,3	0,8	0	1,7	0	1,2	2,8	96,3	71,7	5
60	18,6	3,6	12,5	0,2	0,8	0,3	0,3	0,2	0,5	0	0,4	0,9	0,1	1,5	0	1,1	2,7	96,5	71,9	4,9
60,1	18,5	3,4	12,6	0,2	0,7	0,2	0,1	0,2	0,6	0	0,5	1,1	0	1,6	0	1,1	2,7	96	71,7	4,9
60,3	18,6	3,4	12,7	0,3	0,7	0,3	0	0,2	0,5	0	0,1	0,6	0,1	1,7	0	1,2	3	96,5	72,6	4,9
60	18,8	3,2	12,5	0,3	0,7	0,4	0,3	0,2	0,5	0	0,4	0,9	0,1	1,6	0	1,1	2,8	96,4	73,1	4,8
60,1	18,2	3,5	12,7	0,4	0,8	0,3	0,2	0,1	0,6	0	0,4	1,1	0	1,4	0	1,2	2,7	96,3	73,1	5
60,5	18,4	3,3	12,7	0,4	0,7	0,3	0	0,1	0,5	0	0,4	0,9	0,1	1,5	0	1,1	2,7	96,4	71,2	4,9

Tabela G.3.2- Análise DRX do método D com moagem de 90s do CEM I 52.5

Método D com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Perciclase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
59,4	18,6	3,5	12,5	0,2	0,7	0,5	0,2	0,3	0,9	0	0,3	1,2	0,2	1,4	0	1,2	2,9	95,9	76,8	4,6
58,7	18,9	3,8	12,7	0,1	0,7	0,5	0,1	0,3	1,2	0	0,3	1,5	0,1	1,4	0	1,1	2,6	95,8	78,5	4,5
59,3	17,8	3,7	12,8	0,2	0,8	0,5	0	0,2	1,2	0,1	0,5	1,8	0,1	1,4	0	1,2	2,8	95,3	76	4,5
58,8	18,5	3,5	13	0,2	0,7	0,5	0	0,3	1,2	0	0,5	1,7	0,1	1,4	0,1	1,2	2,8	95,5	78,4	4,6
58,7	18,6	3,6	12,6	0,3	0,8	0,5	0	0,2	1,3	0,2	0,4	1,8	0,2	1,4	0	1,2	2,8	95,3	77,1	4,5
59,1	18,4	3,7	12,7	0,2	0,8	0,6	0,1	0,3	0,9	0,3	0,2	1,4	0,2	1,5	0	1	2,7	95,9	76,7	4,5
59,2	18,3	3,5	12,6	0,2	0,9	0,5	0	0,3	1,1	0	0,6	1,7	0,1	1,4	0	1,2	2,8	95,5	75,9	4,4
59,5	18,3	3,6	12,6	0,2	0,8	0,5	0	0,3	1,1	0,1	0,3	1,5	0,1	1,5	0	1,1	2,7	95,8	77,7	4,5
59,2	18,9	3,5	12,5	0,2	0,9	0,5	0,2	0,3	1,2	0	0,4	1,5	0	1,4	0	1	2,4	96,2	76,4	4,6
58,9	19	3,7	12,5	0,2	0,7	0,4	0,3	0,2	0,9	0,2	0,5	1,6	0,1	1,4	0	1	2,6	95,9	78,4	4,5

Tabela G.4.1- Análise DRX do método C com moagem de 90s do CEM II A-L 42.5R

Método C com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Perciclase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
54	16,5	3,1	10,3	0	0,7	1,2	1	0,3	9,3	0,1	0,9	10,4	0,3	1,8	0	0,2	2,3	87,1	76,4	5,3
54,4	16,4	3,2	9,9	0,1	0,7	1,3	1	0,3	9,5	0	1	10,4	0,4	1,8	0	0,2	2,3	87,3	74,4	5,3
54,9	16,1	3,1	10,3	0,1	0,7	1,3	0,9	0,2	10	0	0,5	10,5	0,3	1,5	0	0,3	2	87,6	75,6	5,2
53,9	16,7	3,4	10,1	0	0,8	1,3	1	0,1	9,4	0,2	0,7	10,3	0,3	1,8	0	0,2	2,3	87,3	76,4	5,3
53,7	16,8	3,1	10,3	0	0,8	1,3	1	0,4	9,5	0,1	0,8	10,3	0,3	1,8	0	0,3	2,4	87,4	75,8	5,2
53,8	17	3,2	9,9	0	0,7	1,3	1	0,3	9,7	0	0,8	10,5	0,3	1,8	0	0,2	2,3	87,2	76,7	5,2
54,7	16	3,3	10,4	0	0,7	1,3	1,1	0,2	9,4	0,1	0,9	10,4	0,2	1,5	0	0,2	2	87,7	75,9	5,3
54,3	16,3	3,2	10,5	0,1	0,8	1,3	1	0,1	10,1	0	0,3	10,5	0,2	1,6	0	0,2	2	87,6	75,1	5,4
54,4	16,3	3,1	10,1	0,1	0,8	1,3	1,1	0,2	9,5	0	0,9	10,4	0,4	1,6	0	0,2	2,2	87,4	74	5,4
55,3	15,4	3,1	10,7	0,1	0,7	1,3	1	0,2	9,5	0	0,7	10,1	0,3	1,6	0	0,2	2,1	87,8	73,3	5,2

Tabela G.4.2- Análise DRX do método D com moagem de 90s do CEM II A-L 4

Método D com 90 s de moagem																				
Repetibilidade																				
C3S	C2S	C3A	C4AF	Cal_livre	Perciclase	Quartzo	Arcanite	Portlandite	Calcite	Caolinite	Muscovite	Calcário_Total	Gesso	Bassanite	Anidrite	Dolomite	Gesso_total	Clínquer	Cristal size (nm)	Rwp
54,5	16,2	3,3	10,8	0	0,8	0,6	1	0,4	9,2	0,1	0,9	10,2	0,4	1,5	0	0,3	2,3	87,6	76,1	4,8
54,9	16,3	3,4	10,7	0	0,7	0,6	0,8	0,4	9	0,2	0,7	10	0,4	1,5	0	0,2	2,2	87,8	75,6	4,8
54,6	16,1	3,4	10,9	0	0,8	0,6	0,9	0,4	9	0,1	0,7	9,8	0,5	1,5	0	0,3	2,3	87,7	75,5	4,8
54,5	16,3	3,6	10,6	0,1	0,7	0,6	1	0,3	9,4	0	0,9	10,3	0,3	1,3	0	0,4	2,1	87,7	75,7	4,9
55	16,4	3,4	10,7	0	0,7	0,6	0,9	0,4	9,3	0	0,7	9,9	0,4	1,4	0	0,2	2	88,1	75,8	4,9
54,7	16	3,6	10,6	0	0,7	0,6	1	0,4	9,2	0	0,9	10,1	0,5	1,5	0	0,3	2,3	87,6	76,2	4,9
54,4	16,5	3,5	11	0	0,8	0,5	0,8	0,4	9,3	0,1	0,7	10,2	0,4	1,4	0	0,2	2	87,9	78,2	4,9
53,8	17	3,4	10,9	0	0,7	0,6	1	0,3	9,6	0	0,8	10,4	0,4	1,4	0	0,1	1,9	87,7	78,1	5
54,4	16,6	3,3	10,6	0	0,8	0,6	0,9	0,4	9,5	0	0,7	10,2	0,5	1,4	0	0,3	2,2	87,6	77,6	4,9
54,7	16,2	3,7	10,5	0	0,8	0,6	0,9	0,4	9,2	0	0,8	9,9	0,5	1,5	0	0,2	2,2	87,8	76,8	4,9

## **Anexo H. Determinação dos constituintes do Cimento (IT L 04 39 03)**

O método apresentado de seguida é o descrito pela DNP 196-04 2011.

### **1. Preparação da amostra de cimento;**

Seca-se uma amostra com cerca de 20g durante 2 horas na estufa a  $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$  e deixa-se arrefecer no exsiccador. Passar a amostra no almofariz.

### **2. Ataque com a solução de EDTA;**

Se o cimento não tem escórias na sua composição, não é necessário efetuar o ataque com solução EDTA. Esta etapa não foi realizada uma vez que nenhuns dos cimentos estudados apresenta escórias na sua composição.

### **3. Ataque com ácido nítrico diluído;**

Sobre o vidro de relógio lava-se um filtro com água destilada e seca-se na estufa a  $105^\circ\text{C}$  até massa constante. Arrefece-se no exsiccador até temperatura ambiente. Pesa-se o filtro e o vidro de relógio separadamente.

Colocam-se 120 mL de água num copo de 400 mL, agitar. Durante a agitação, adiciona-se gradualmente  $(1.0000 \pm 0.0200)$  g de cimento seco e pesado com uma precisão de 0.0001g.

Para-se a agitação após 5 min e dissolve-se os possíveis grumos existentes com o auxílio de uma vareta de vidro.

Continua-se a agitação, enquanto isso adiciona-se lentamente 80 mL de ácido nítrico diluído (1+9).

Continua-se a agitação durante 30min. Se existir libertação de ácido sulfúrico, realiza-se este procedimento na hotte.

Coloca-se o filtro anteriormente tarado dentro do funil molha-se com água. Filtra-se a solução sob vácuo.

Lava-se o agitador e o copo com água e se necessário usa-se uma espátula de borracha para retirar os resíduos sólidos agarrados. Lavam-se os lados do funil com água para que os resíduos sólidos fiquem no filtro.

Lava-se o resíduo cinco vezes com 10 mL de água, deixando que a água passe completamente entre cada lavagem. Finalmente lava-se com etanol.

Cuidadosamente, remove-se o filtro do funil e coloca-se no vidro de relógio já tarado. Seca-se o filtro na estufa durante uma hora. Arrefece-se no exsicador durante 15min, seguidamente pesa-se o filtro mais o resíduo com uma precisão de 0.0001g.

#### 4. Resultados:

- Teor em resíduos insolúveis;

Ataque EDTA:

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

Ataque Ácido Nítrico:

$$b = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100$$

- Teor em gesso;

$$R = 1.6 \times s$$

- Teor em adições calcárias;

$$\begin{cases} C = 2 \times c & \text{se } c > 1 \\ C = 0 & \text{se } c \leq 1 \end{cases}$$

- Teor em adições siliciosas;

$$\begin{cases} P = 1.05 \times b & \text{se } b > 2 \\ P = 0 & \text{se } b \leq 2 \end{cases}$$

- Teor em clínquer

$$K = 100 - (R + C + P + L)$$

$$f = \frac{100}{100 - R}$$

